

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

На правах рукописи

Лебедев Василий Александрович

**МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ
TiO₂ И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ**

Специальность 02.00.21 —
«Химия твёрдого тела»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Гаршев Алексей Викторович

Москва — 2017

Оглавление

	Стр.
Введение	4
1. Обзор литературы	9
1.1 Основы гетерогенного фотокатализа	9
1.2 Структура и свойства диоксида титана	11
1.2.1 Основные полиморфные модификации TiO_2 и их свойства	11
1.2.2 Методы синтеза TiO_2	14
1.2.3 Фазовые превращения TiO_2 и их кинетика	16
1.2.4 Свойства поверхности TiO_2	18
1.2.5 Фотокаталитическая активность TiO_2	20
1.2.6 Сравнение фотокаталитических свойств TiO_2 различного фазового состава	22
1.2.7 Общие принципы повышения ФКА диоксида титана	23
1.2.8 Фотосенсибилизация с использованием наночастиц металлов	24
1.2.9 Фотосенсибилизация с использованием наночастиц полупроводников	26
1.3 Методы анализа частично кристаллического диоксида титана	29
1.3.1 Исследование структуры аморфного диоксида титана	29
1.3.2 Количественное определение доли аморфной фазы в частично закристаллизованных препаратах TiO_2	35
1.4 Методы измерения фотокаталитической активности	37
1.4.1 Возможные механизмы фотокаталитического разложения органических соединений в водных растворах	37
1.4.2 Теоретические и инструментальные основы измерения ФКА	41
1.4.3 Измерение ФКА по скорости фотообесцвечивания.	42
1.4.4 Факторы, влияющие на измеряемую фотокаталитическую активность	43
1.4.5 Различные фотокаталитические реакторы	48
1.5 Выводы из обзора литературы	50
2. Методы синтеза катализаторов	53
2.1 Используемые реактивы и материалы	53
2.2 Синтез мезопористого TiO_2	53
2.3 Синтез нанокompозитов CuO/TiO_2	54
2.4 Синтез нанокompозитов WO_3/TiO_2	54
2.5 Синтез нанокompозитов с благородными металлами	55
2.5.1 Восстановление боргидридом натрия	55
2.5.2 Восстановление цитратом натрия	56
2.5.3 Пропитка предварительно синтезированными наночастицами	56

2.5.4	Осаждение наночастиц под воздействием УФ-излучения	56
3.	Методы анализа полученных препаратов	57
3.1	Рентгенофазовый анализ	57
3.1.1	Описание эксперимента	57
3.1.2	Измерение доли кристаллических фаз	58
3.2	ИК-спектроскопия	59
3.3	Термогравиметрия	59
3.4	Растровая электронная микроскопия	60
3.5	Просвечивающая электронная микроскопия	60
3.6	Низкотемпературная сорбция азота	61
3.7	Спектроскопия диффузного отражения	61
3.8	Измерение фотокаталитической активности	61
4.	Обсуждение результатов	64
4.1	Обоснование выбора методики измерения фотокаталитической активности	64
4.2	Анализ влияния кристалличности на фотокаталитическую активность TiO_2	68
4.2.1	Рентгенофазовый анализ немодифицированного TiO_2	68
4.2.2	Просвечивающая электронная микроскопия препаратов TiO_2	70
4.2.3	Анализ доли рентгеноаморфной фазы	72
4.2.4	Анализ удельной площади поверхности немодифицированного TiO_2	75
4.2.5	ИК-спектроскопия препаратов TiO_2	76
4.2.6	Результаты термогравиметрии препаратов TiO_2	76
4.2.7	Обработка TiO_2 для удаления аморфной фазы	77
4.2.8	Фотокаталитическая активность немодифицированного TiO_2	81
4.3	Результаты исследования нанокompозитов полупроводник/ TiO_2	82
4.3.1	Результаты исследования нанокompозитов CuO/TiO_2	82
4.3.2	Результаты исследования нанокompозитов WO_3/TiO_2	85
4.3.3	Влияние дополнительных отжигаов на свойства нанокompозитов WO_3/TiO_2	88
4.3.4	ФКА нанокompозитов WO_3/TiO_2 и CuO/TiO_2 в видимой области спектра	90
4.4	Результаты исследования нанокompозитов Au/TiO_2 и Ag/TiO_2	91
	Заключение	96
	Список сокращений и условных обозначений	97
	Список литературы	98
	Благодарности	123

Введение

Исследованию фотокаталитически активных материалов посвящено большое количество научных работ, что связано с общей актуальностью проблемы очистки воздуха и воды от нежелательных веществ органического происхождения, создания самоочищающихся поверхностей, а также для экологически безопасной утилизации токсичных органических веществ. В силу химической стойкости и стабильности свойств большую практическую значимость для этой области применения имеют материалы на основе диоксида титана. Однако, за счет особенностей зонной структуры TiO_2 , этот материал проявляет свои фотокаталитические свойства только при воздействии электромагнитного излучения УФ диапазона, что позволяет использовать лишь около 4% интенсивности излучения солнечного света. По этой причине разработка материалов на основе диоксида титана с более эффективным использованием видимого диапазона электромагнитного излучения является актуальной задачей.

Существует несколько способов увеличения фотокаталитической активности диоксида титана, в том числе направленный синтез наноструктур TiO_2 заданного фазового состава и морфологии, а также создание композиционных материалов с наночастицами металлов и полупроводников. При этом, с одной стороны, повышается время жизни неравновесных носителей заряда в полупроводнике, в том числе и за счёт перераспределения фотогенерированных носителей заряда между контактирующими частицами, а с другой - край поглощения композита сдвигается в видимую область. Поглощение видимого света при этом происходит либо наночастицей модифицирующего полупроводника, либо наночастицей металла за счёт поверхностного плазмонного резонанса. При этом необходимо отметить, что морфология нанокompозитов может оказывать существенное влияние на их свойства.

Для модификации TiO_2 наночастицами металлов целесообразно использовать Au и Ag по причине устойчивости этих металлов к окислению на воздухе в нанокристаллическом состоянии. Кроме того, для наноструктур этих металлов характерно наличие оптического поглощения в видимой области за счёт поверхностного плазмонного резонанса. Следует отметить, что, из-за различий в значении работы выхода, наночастицы серебра могут формировать омический контакт с диоксидом титана, в то время как на контакте TiO_2 с наночастицами золота будет формироваться барьер Шоттки. По этой причине влияние этих металлов на ФКА диоксида титана может отличаться.

В качестве модифицирующих полупроводников целесообразно использовать либо полупроводник с энергиями дна зоны проводимости и потолка валентной зоны большими, чем у диоксида титана, либо с меньшими. В первом случае появляется возможность переноса неравновесных электронов с наночастицы модифицирующего полупроводника на TiO_2 , а фотогенерированных дырок - в обратном направлении. Такой механизм возможен как в хорошо изученном композитном материале CdS/TiO_2 , так и в гораздо менее изученной системе CuO/TiO_2 . Во втором случае неравновесные электроны с TiO_2 будут переноситься на модифицирующий полупроводник, а неравновесные дырки - с модификатора на диоксид титана. Примером такого модифицирующего

полупроводника может служить оксид вольфрама (VI).

Целью данной работы является разработка подходов к повышению фотокаталитической активности материалов на основе диоксида титана.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Синтез нанокристаллического диоксида титана с контролируемой кристалличностью и фазовым составом,
2. Синтез нанокомпозитов TiO_2 с различными полупроводниками (CuO и WO_3) и металлами (Au и Ag),
3. Разработка и реализация методики количественного определения доли рентгеноаморфной фазы в препаратах TiO_2 ,
4. Разработка методики измерения ФКА препаратов на основе TiO_2 ,
5. Определение характера влияния содержания рентгеноаморфной фазы на фотокаталитическую активность препаратов TiO_2 с различной предысторией,
6. Изучение влияния наночастиц полупроводников и металлов на фотокаталитическую активность нанокомпозитов на основе TiO_2 .

Научная новизна:

1. Продемонстрировано негативное влияние рентгеноаморфной фазы на фотокаталитическую активность материалов на основе TiO_2 и определена количественная зависимость фотокаталитической активности от доли аморфной фазы. В работе впервые показана возможность повышения ФКА TiO_2 и материалов на его основе путём направленного удаления рентгеноаморфной фазы.
2. Показано, что модификация TiO_2 оксидом меди (II) приводит к значительному снижению его ФКА при внесении 0.1-2 мольн.% CuO в случае препаратов как с низким, так и высоким содержанием рентгеноаморфных фаз. При этом наблюдаемое снижение ФКА заметно превышает эффект, ожидаемый для аддитивной смеси компонентов.
3. Показано, что фотокаталитическая активность нанокомпозитов $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{TiO}_2$ заметно выше ФКА нанокомпозитов $\text{WO}_3 / \text{TiO}_2$ с аналогичной морфологией частиц и содержанием оксида вольфрама в интервале 1-15 мольн.% WO_3 . При этом у нанокомпозитов $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{TiO}_2$ появляется фотокаталитическая активность в видимой области спектра.

Практическая значимость заключается в следующем:

1. Предложены методики направленного повышения ФКА диоксида титана, в том числе путём удаления рентгеноаморфной фазы.
2. Разработана методика количественного определения доли рентгеноаморфной фазы в TiO_2 методом рентгенофазового анализа с применением добавок кристаллического стандарта и аморфного гидратированного диоксида титана.
3. Предложенная методика измерения фотокаталитической активности препаратов на основе диоксида титана позволяет уменьшить погрешность измерения ФКА.
4. Фотокаталитическая активность нанокомпозитов Au / TiO_2 и Ag / TiO_2 зависит от метода синтеза (восстановление цитратом натрия, борогидридом натрия либо облучение УФ-излучением), использовавшегося при формировании нанокомпозита. В случае наноком-

позита Ag/TiO_2 наиболее высокой ФКА обладают материалы, полученные с использованием борогидрида натрия, в то время как в случае нанокompозитов Au/TiO_2 — с использованием цитрата натрия.

Методология и методы исследования. В ходе работы был проведён синтез мезопористого TiO_2 и SiO_2 темплатным методом (гидролизом алкоголятов в растворе ПАВ). Нанокompозиты CuO/TiO_2 были получены пропиткой прекурсором ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$) с последующим отжигом. Нанокompозиты $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ получены осаждением $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ из свежеприготовленного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$. Нанокompозиты WO_3/TiO_2 получены двумя различными методами: отжигом нанокompозитов $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ и пропиткой раствором метавольфрамата аммония с последующей сублимационной сушкой и отжигом. Нанокompозиты с благородными металлами (Ag и Au) были получены четырьмя различными методами: пропиткой предварительно синтезированными наночастицами металла, восстановлением в растворе с использованием цитрата натрия, восстановлением в растворе с использованием борогидрида натрия и осаждением из раствора под воздействием УФ-излучения.

Полученные препараты были исследованы с использованием следующего набора методов: рентгенофазовый анализ, термогравиметрия, анализ удельной площади поверхности по низкотемпературной сорбции азота, спектроскопия диффузного отражения, ИК-спектроскопия, растровая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом, просвечивающая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом и спектроскопией характеристических потерь энергии электронов в области, соответствующей оптическому диапазону спектра.

Для анализа доли рентгеноаморфной фазы проводился количественный рентгенофазовый анализ ряда смесей с добавками кристаллического или аморфного стандарта и с последующим анализом данных с использованием корундовых чисел диоксида титана и используемого стандарта.

Измерения фотокаталитической активности проводились на оригинальной установке, подробное описание характеристик которой приведено в работе. Фотокаталитическая активность измерялась по скорости обесцвечивания красителя метилового оранжевого в дистиллированной воде и фосфатном буферном растворе (рН 6.9). Спектры поглощения регистрировались чаще, чем 10 раз в минуту и были обработаны с использованием оригинального программного обеспечения, написанного лично автором.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Снижение доли аморфного гидратированного диоксида титана позволяет существенно повысить фотокаталитическую активность препаратов на основе TiO_2 .
2. Получение нанокompозитов на основе TiO_2 приводит к повышению его фотокаталитической активности в случае композитов $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ и к снижению в случае композитов CuO/TiO_2 . Максимальная ФКА при этом наблюдается при этом в случае композита $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ с 5% мольн. оксида вольфрама.
3. Показано появление фотокаталитической активности под воздействием видимого света в случае нанокompозитов $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$.

4. Показано различное влияние метода восстановления (цитратом натрия, борогидридом натрия, УФ излучением) на фотокаталитическую активность нанокompозитов Au/TiO₂ и Ag/TiO₂.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались автором на различных российских и международных конференциях, среди которых следует отметить Nano-2014, NanoIsrael-2014 и NanoIsrael-2016. За доклад "Фотокаталитическая активность препаратов на основе TiO₂ с различным содержанием рентгеноаморфных фаз" автор был награждён дипломом победителя конференции Ломоносов-2015 в секции "Фундаментальное материаловедение". За доклад "Методы синтеза фотокаталитически активных нанокompозитов WO₃/TiO₂" на LI школе-конференции ФКС (2017) автор был награждён дипломом победителя конкурса стендовых докладов в секции "Материалы и минералы". Результаты работы опубликованы в рецензируемых научных журналах, в том числе в высокорейтинговом журнале Applied Catalysis B. Часть результатов работы была получена в рамках работы по ГК 14.740.11.0276 и проектам РФФИ 15-03-99537, 16-33-01044.

Личный вклад. Автором был предложен метод повышения фотокаталитической активности диоксида титана путём направленного повышения его кристалличности. Кроме того, были предложены и апробированы методики, которые позволяют провести удаление рентгеноаморфной фазы без изменения фазового состава кристаллических фаз исходных препаратов. Автором была предложена и реализована методика определения доли рентгеноаморфной фазы в препаратах диоксида титана с использованием количественного рентгенофазового анализа и кристаллических и аморфных стандартов.

На основании опыта работы на установках по измерению фотокаталитической активности в Рурском университете (г. Бохум, Германия) и в ИОНХ РАН автором была предложена и реализована конструкция установки по измерению фотокаталитической активности, описанная в работе. Для автоматизации процесса обработки данных спектрофотометрии раствора автором было написано соответствующее программное обеспечение.

Автором было предложено получение нанокompозитов на основе диоксида титана с использованием полупроводников с краем поглощения, расположенном в оптическом диапазоне спектра и с разным расположением зоны проводимости и валентной зоны относительно соответствующих зон диоксида титана. На основании литературных данных о работе выхода диоксида титана, серебра и золота автором было предложено использование этих металлов для создания нанокompозитов металл/полупроводник, в связи с возможными отличиями в типе контакта в этих случаях и, соответственно, различным влиянием на ФКА композитов. Автором было предложено использование различных методик получения нанокompозитов с благородными металлами для изучения влияния контактных эффектов на ФКА композитов Au/TiO₂ и Ag/TiO₂.

Автором были синтезированы препараты мезопористого диоксида титана, проведены эксперименты по удалению рентгеноаморфной фазы. Нанокompозиты на основе TiO₂ были получены под руководством автора и при его непосредственном участии. Исследование полученных препаратов методами рентгенофазового анализа, включая измерение доли рентгеноаморфной фазы, методом оптической спектроскопии диффузного отражения, а также с помощью просвечивающей

электронной микроскопии с электронной дифракцией, рентгеноспектральным микроанализом и спектроскопией характеристических потерь энергии электронов было проведено лично автором, также как и измерение фотокаталитической активности препаратов. Исследование полученных препаратов остальными методами проводилось при деятельном участии автора. Обработка полученных результатов проводилась лично автором.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 16 печатных изданиях, 2 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК, 14 — в тезисах докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав и заключения. Полный объём диссертации составляет 123 страницы с 84 рисунками и 4 таблицами. Список литературы содержит 254 наименования.

1. Обзор литературы

1.1 Основы гетерогенного фотокатализа

Фотокатализом называют изменение скорости или возбуждение химических реакций под действием света в присутствии веществ-фотокатализаторов, которые поглощают кванты света и участвуют в химических превращениях реагентов, многократно вступая с ними в промежуточные взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла взаимодействий (см. рис. 1.1) [1].

Фотокаталитические процессы могут быть реализованы в различных условиях. Так, следует отдельно рассматривать гомогенные и гетерогенные фотокаталитические реакции. Гомогенные фотокаталитические реакции происходят с участием ионов, образующихся при переносе электрона от возбуждённого сенсбилизатора к акцептору [1]. В реакции фоторазложения воды такой донорно-акцепторной парой могут служить рутений-бипиридил ($\text{Ru}[\text{bipy}]_3^{2+}$) и метилвиолген (MV^{2+}).

Гетерогенные фотокаталитические реакции происходят на поверхности твёрдых частиц катализатора, взаимодействующие с ними вещества при этом могут находиться как в жидкой, так и в газовой фазе. Следует отметить, что при этом возможны два принципиально различных варианта реализации процесса. В первом варианте поглощение электромагнитного излучения происходит молекулой вещества с образованием интермедиата, который взаимодействует с частицей катализатора [3]. Эти процессы по своей сути аналогичны происходящим в гомогенном фотокатализе. Во втором случае, который чаще всего рассматривают, говоря о гетерогенном фотокатализе, излучение поглощается частицами катализатора. Поглощение кванта света вызывает физические процессы, приводящие к протеканию окислительно-восстановительных реакций на поверхности этих частиц.

Гетерогенные фотокаталитические процессы впервые начали исследовать на примере фотостимулированной адсорбции — в частности, их исследовал Алексеевский в 1928 г (согласно [1]). Также исследовались фотохимические процессы, связанные с сорбцией и фоторазложением аммиака на катализаторе [4]. Широкую известность фотокаталитические процессы получили после

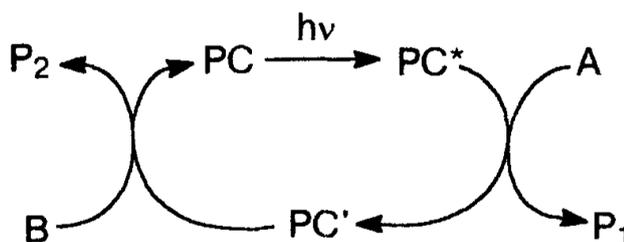


Рисунок 1.1 — Схема фотокаталитических процессов. PC — фотокатализатор, $h\nu$ — квант света, A, B — исходные вещества, P1, P2 — продукты реакции [2].

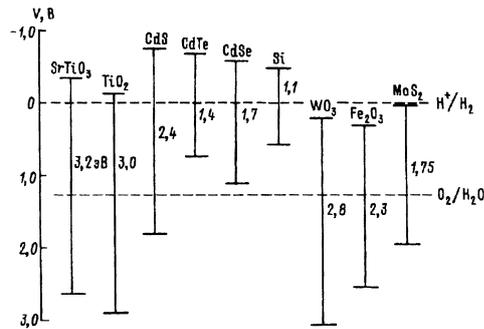


Рисунок 1.3 — Взаимное расположение энергетических зон различных полупроводников [1].

ном фотокатализе, условия протекания реакций в этих случаях существенно различаются. По этой причине при сравнении фотокаталитической активности (ФКА) различных препаратов необходимо учитывать влияние условий, в которых происходят данные реакции, и оценивать применимость и воспроизводимость полученных результатов. Влияние различных условий на процессы, происходящие в ходе фотокаталитических реакций целесообразно обсуждать, зафиксировав ряд параметров системы. В тексте работы основное внимание уделено гетерогенным фотокаталитическим процессам с использованием диоксида титана в виде водных суспензий. Так как фотокаталитические процессы в гетерогенных системах реализуются на границе раздела фаз, а процессы генерации носителей заряда связаны с зонной структурой фотокаталитического материала, то в первую очередь будут рассмотрены полиморфные модификации и фазовые превращения диоксида титана, а также свойства гидратированных поверхностей различных модификаций TiO₂.

1.2 Структура и свойства диоксида титана

1.2.1 Основные полиморфные модификации TiO₂ и их свойства

Оксид титана (IV) имеет множество полиморфных модификаций, стабильных при различных условиях [30], наиболее распространены три из них: рутил, анатаз и брукит. Общей чертой кристаллических структур этих фаз является то, что они состоят из искажённых октаэдров TiO₆, соединяющихся либо по вершинам, либо по рёбрам (рис. 1.4).

Кристаллическая решётка рутила имеет пространственную группу $P4_2/mnm$ (тетрагональная сингония), анатаза — $I4_1/amd$ (тетрагональная сингония), брукита — $Pcab$ (орторомбическая сингония). Термодинамически стабильной при комнатной температуре и атмосферном давлении является фаза рутила. Брукит и анатаз метастабильны при нормальных условиях, но трансформируются в рутил только при нагревании выше 400°C. Все три модификации встречаются в природе в виде минералов [12; 31]. Согласно литературным данным [32; 33], метастабильные фазы анатаза и брукита могут быть стабилизированы благодаря вкладу энергии поверхности. Так, энтальпия образования частиц анатаза с размерами до 14 нм меньше, чем энтальпия образования

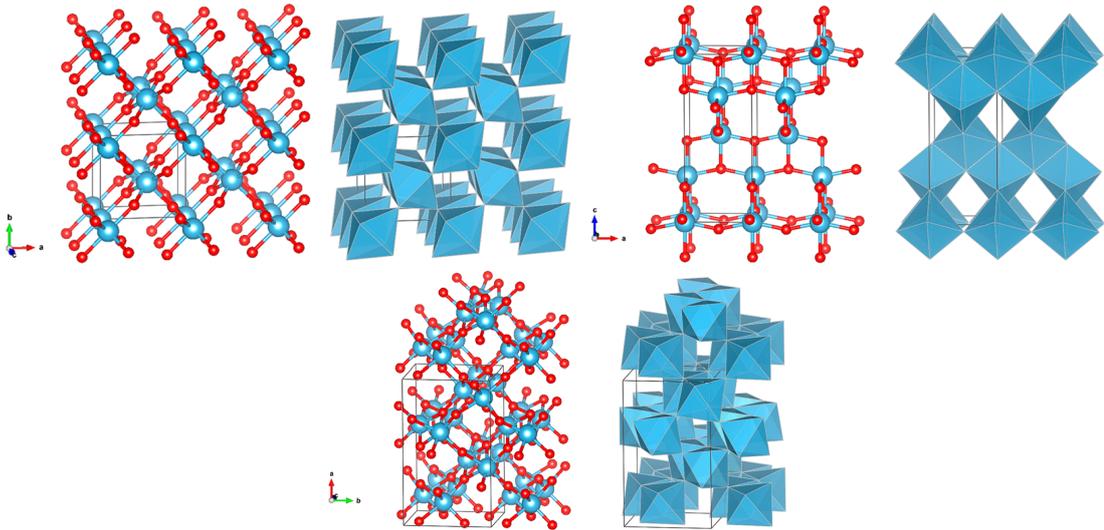


Рисунок 1.4 — Структуры рутила, анатаза и брукита [30].

частиц рутила такого же размера. Этим объясняется тот факт, что нанопорошки диоксида титана, как правило, содержат значительное количество анатаза. При этом следует отметить, что за счёт малого энергетического различия между наночастицами анатаза и брукита в диапазоне размеров 10-15 нм состав продукта может определяться кинетикой процесса фазообразования [34–36].

Анатаз, рутил и брукит являются широкозонными полупроводниками с непрямым переходом. В полупроводниках данного типа поглощение фотона сопряжено с изменением квазиимпульса электрона, то есть с поглощением или испусканием фононов (см. рис. 1.5).

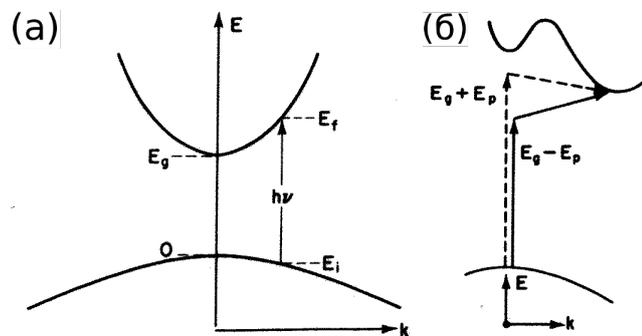


Рисунок 1.5 — Схема прямого (а) и непрямого (б) перехода. [37]

В работе [38] для определения ширины запрещённой зоны наночастиц оксида титана спектры оптического поглощения коллоидных растворов частиц различного размера перестраивали в координатах $(\alpha h\nu)^{1/2}$ от $h\nu$ (рис. 1.6). Данные координаты иногда называют координатами Тауца (Таус) [39; 40] и используют для линейризации спектров поглощения и расчёта ширины запрещённой зоны полупроводников. Коэффициент $1/2$ применяется в случае разрешённых переходов в непрямозонных полупроводниках, к которым относится диоксид титана [1].

Авторы приписывали полученные значения 2.97 эВ и 3.21 эВ разрешёнными непрямым переходам $X_{1a}/X_{1b} \rightarrow \Gamma_{1b}$ и $\Gamma_3 \rightarrow X_{1b}$ соответственно (рис. 1.7).

Необходимо отметить, что оба указанных перехода являются непрямыми, следовательно, для корректного описания непрямозонного перехода необходимо учитывать также взаимодействие с фононами. Вследствие этого существует альтернативная интерпретация этих результатов,

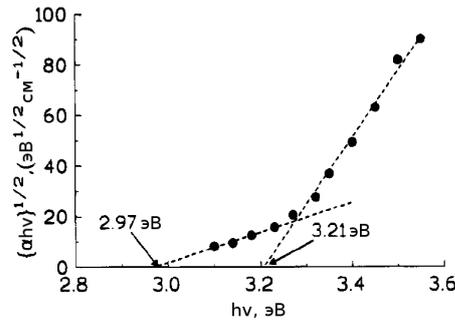


Рисунок 1.6 — Перестроенные в координатах $(\alpha h\nu)^{1/2}$ от $h\nu$ спектры поглощения суспензий наночастиц анатаза, концентрация 15 г/л. [38]

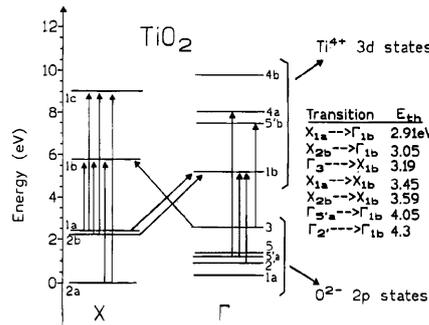


Рисунок 1.7 — Краткая диаграмма энергетических уровней в TiO_2 . [38;41]

которая подразумевает протекание двух процессов, связанных с поглощением или испусканием фотона с энергией E_{ph} (см. рис. 1.8). В таком случае значение ширины запрещённой зоны E_g для анатаза можно рассчитать как

$$E_g = \frac{(E_g + E_{Ph}) + (E_g - E_{Ph})}{2}. \quad (1.1)$$

В связи с тем, что для анализа анизотропии оптического поглощения и для измерения эффективных масс и подвижностей носителей заряда необходимо получение монокристалла относительно крупных размеров, измерение этих свойств указанных полупроводников может быть затруднительно. Несмотря на то, что в природе встречаются достаточно крупные кристаллы анатаза и брукита, они содержат существенно большее количество дефектов по сравнению с синтетическими [42], что не может не сказываться на их электронной структуре. По этой причине в ряде работ было проведено моделирование зонной структуры фаз TiO_2 различными методами. Для упрощения расчётов может быть использовано следующее рассуждение: так как связь Ti-O в оксиде титана является ковалентной полярной с высокой полярностью, можно предположить, что верх валентной зоны образован р-электронами кислорода, и соответствующая волновая функция локализована на позициях O^{2-} . Низ зоны проводимости преимущественно образован свободными 3d-орбиталями титана. Разность по энергии между данными уровнями составляет ~ 15 эВ [38]. Таким образом можно разделить зонную структуру TiO_2 на две отдельных области и проводить расчёт для каждой из них, выбрав соответствующую модель [41; 43].

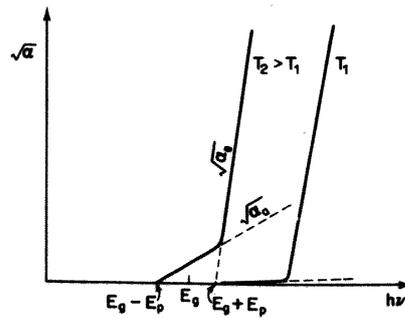


Рисунок 1.8 — Схематическое представление спектров поглощения полупроводника с непрямым переходом. [37]

Отдельно следует рассматривать аморфный диоксид титана, который обычно содержит гидроксид и оксигидроксид титана (IV), которые также можно рассматривать как гидратированный диоксид титана $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \leq 2$) [44]. Следует отметить, что по данным оптической спектроскопии сложно отличить препарат аморфного диоксида титана от анатаза, так как ширина запрещённой зоны аморфного TiO_2 составляет, по различным данным, от 3.2 до 3.7 эВ [45]. Возможно, это связано с тем, что фундаментальный край поглощения диоксида титана начинает проявляться в кластерах $(\text{TiO}_2)_n$ при $n = 5 - 7$, согласно данным фотоэлектронной спектроскопии однозарядных кластеров $(\text{TiO}_2)_n^-$ [46]. При этом время жизни фотогенерированных носителей заряда в таком материале снижается из-за рекомбинации на дефектах, что было показано с помощью ЭПР-спектроскопии с высоким временным разрешением в работе [47].

Титановые кислоты, получаемые гидролизом титанатов щелочных металлов, часто используют как промежуточную стадию синтеза для получения TiO_2 заданной морфологии [48]. Применение их как функционального материала ограничено из-за процессов старения, вызванных, в частности, термической нестабильностью, а следовательно, низкой воспроизводимостью таких методик.

1.2.2 Методы синтеза TiO_2

Для получения нанокристаллических препаратов TiO_2 используется ряд методов, которые можно разделить на две большие группы: синтез в растворе и в газовой фазе. Согласно обзору [12], методы синтеза из раствора позволяют получать материалы с контролируемым фазовым составом и морфологией. Кроме того, при синтезе TiO_2 с использованием растворов возможно получение композитных наноматериалов в той же реакционной смеси. При этом данный класс методов обладает рядом недостатков: для некоторых процессов требуются дорогие прекурсоры, синтезы происходят в течение долгого времени, а в продуктах могут присутствовать органические соединения, для удаления которых требуется дополнительный отжиг.

Самый простой растворный метод — осаждение диоксида титана путём гидролиза TiCl_3 либо TiCl_4 . Таким образом можно получать как анатаз [49], так и рутил [50] и даже брукит [51].

В ряде случаев также применяют дополнительный отжиг либо гидротермальную обработку для кристаллизации продукта. При этом размер и форму получаемых частиц в ходе синтеза контролировать достаточно сложно. Данный метод удобен для получения легированного диоксида титана: например, в работе [52] путём внесения ГМТА в реакционную смесь не только контролировали значение pH, но и вводили азот в структуру TiO₂.

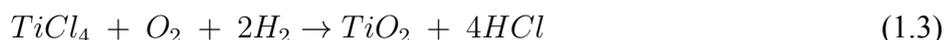
Более сложным вариантом является золь-гель методы [53], в ходе которых происходит гидролиз прекурсора с последующей конденсацией. Прекурсорами в данном случае могут быть алкоголяты титана (изопропилат, *n*-бутилат), карбоксилаты, и β-дикетонаты. Широкий выбор прекурсоров и условий гидролиза позволяет контролировать фазовый состав и морфологию продукта. Кроме того, синтез можно проводить в растворе, содержащем поверхностно-активные вещества (темплатный метод). Это позволяет направленно синтезировать мезопористые материалы, в том числе и с упорядоченными порами [54]. Гидролиз прекурсоров также можно проводить и в эмульсиях вода/масло [55]. Основным недостатком этих методов является сложность полного удаления органических веществ из продукта, чаще всего для этого применяется дополнительный отжиг.

Кроме того, кристаллизацию продукта либо часть процесса гидролиза можно проводить в гидротермальных либо сольвотермальных условиях. При этом, контролируя состав раствора и режим термообработки, можно получать продукт заданного состава и морфологии [56]. В качестве прекурсоров могут выступать как упомянутый выше TiCl₃ [51], так и титанилсульфат [57–59], лактатные комплексы [60] и другие прекурсоры [61; 62]. Гидротермальная обработка аморфного геля TiO₂·*n* H₂O позволяет получить нанокристаллический TiO₂ [63; 64].

Из газофазных методов для получения нанокристаллических порошков диоксида титана особый интерес представляет синтез в пламени из-за высокой кристалличности получаемого продукта и относительной лёгкости масштабирования. Диоксид титана может быть получен, в частности, выпрыскиванием тетрахлорида титана в пламя горелки по реакции 1.2 [65].



Этот метод представляет интерес ещё и по той причине, что таким способом получают широко известный препарат P25 Degussa [66], но с использованием водорода вместо метана [28]:



Также следует отметить метод пиролиза аэрозолей, который позволяет получать наночастицы оксида титана заданного размера [67] и гидролиз TiCl₄ в газовой фазе [68]

1.2.3 Фазовые превращения TiO_2 и их кинетика

В рамках данной работы наибольший интерес представляют два процесса: кристаллизация аморфного диоксида титана и трансформация анатаза и брукита в рутил при нагревании.

Как отмечается в работе [69], слоистый аморфный диоксид титана потенциально может быть кристаллизован в анатаз, рутил либо брукит в зависимости от условий обработки. В частности по этой причине для кристаллизации TiO_2 широко применяется гидротермальный метод синтеза [52; 70–73].

При этом отжигом на воздухе из аморфный препарат можно, по крайней мере частично, кристаллизовать в анатаз. Эмпирические данные по кристаллизации аморфного геля TiO_2 , а также модель, описывающая кинетику кристаллизации, приведены в работе [74]. Согласно этим данным, кристаллизация начинает происходить уже при 300°C , причём при длительной выдержке (более 24 ч) можно практически полностью кристаллизовать исходный гель. Применение более высокой температуры позволяет существенно ускорить процесс кристаллизации (до 5 часов при 400°C).

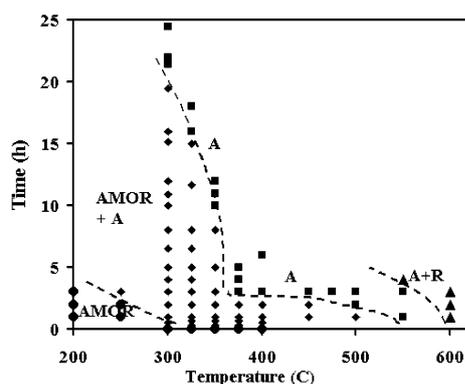


Рисунок 1.9 — Зависимость фазового состава продукта от температуры и длительности отжига аморфного TiO_2 . [75]

Как было отмечено в работе [76], основная сложность кристаллизации аморфного TiO_2 в анатаз путём отжига заключается в том, что образующиеся наночастицы анатаза начинают контактировать, что облегчает последующую трансформацию в рутил (см. рис. 1.10). Тем не менее, в работе [75] была построена зависимость фазового состава продукта от температуры и времени обработки (рис. 1.9). При этом в той же работе отмечается, что предыстория препаратов может существенным образом сказаться на кинетике фазовых превращений продукта.

Как уже отмечалось в разделе 1.2.1, анатаз термодинамически стабилен в нанокристаллическом состоянии, в то время как рутил — в виде более крупных кристаллов. Известно, что анатаз можно перевести в рутил отжигом при температуре выше 500°C , но при этом возникает ряд проблем, связанных с тем, что, во-первых, продолжительность отжига оказывает существенное влияние на фазовый состав продукта, а, во-вторых, на кинетику процесса влияет морфология частиц исходного препарата.

Известен ряд работ, в которых подробно описывается кинетика превращения анатаза в рутил при отжиге. В частности, эти процессы исследовались при помощи рентгеновской дифракции

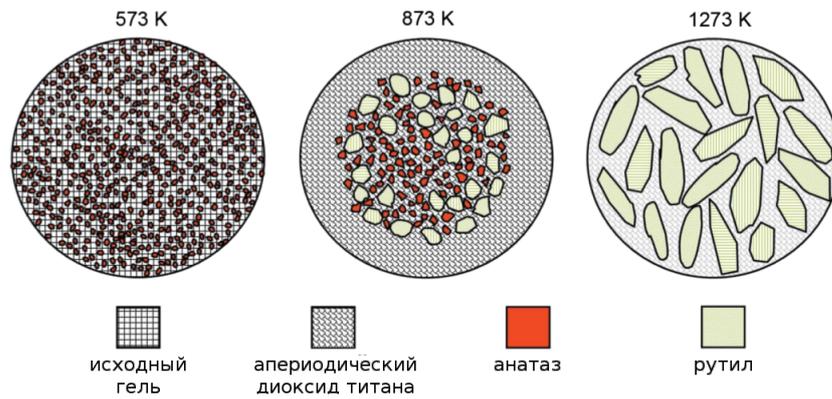


Рисунок 1.10 — В препарате, отожжённом при 300°C, анатаз гомогенно распределён по исходному гелю (а). При 600°C контактирующие частицы анатаза спонтанно формируют кристаллиты рутила (б), а при 1000°C формируются крупные кристаллиты рутила (в). [76]

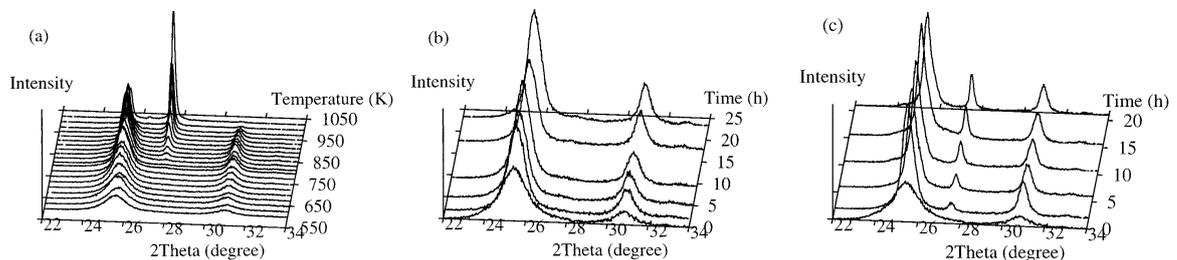


Рисунок 1.11 — Дифрактограммы образцов, нагревавшихся 2 ч в диапазоне температур 598-1023 К (а), выдержанных различное время при 723 К (б) и 853 К (в). [77]

с одновременным нагревом образца [77]. Было показано, что фаза рутила появляется при нагреве выше 500°C (рис. 1.11а). При этом изотермическая выдержка приводит не только к увеличению размеров кристаллитов анатаза — было показано, что они могут расти до 60 нм, — но и к продолжению перехода анатаза в рутил (рис. 1.11б,в).

При этом превращение анатаза в рутил сопровождается образованием брукита. Предполагается, что образование брукита с последующим превращением его в рутил может быть альтернативным механизмом перехода анатаза в рутил.

В работе [78] проводилось моделирование фазового перехода наночастиц анатаза и их агрегатов в рутил при высокотемпературном отжиге.

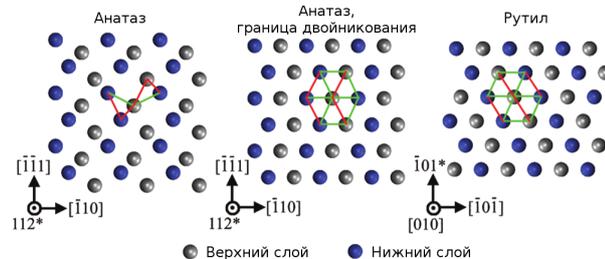


Рисунок 1.12 — Расположение ионов Тi в контактирующих слоях октаэдра: (а) на грани (112) анатаза, (б) на противостоящих сторонах границы двойникования анатаза по направлению (112) и (в) и в грани (010) рутила. Красными линиями обозначены атомы ближайшего окружения, зелёными — вторичного. [78]

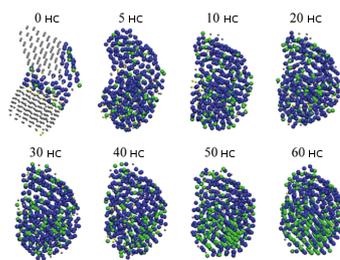


Рисунок 1.13 — Серия изображений, показывающих изменение упорядочение атомов Ti в агрегате анатаза. Синим обозначены элементы анатаза с двойникованием, зелёным — рутил. [78]

Таким образом было показано, что рутил при отжиге может формироваться на поверхности наночастиц анатаза, особенно легко это происходит в случае разупорядоченной поверхности и агрегированных частиц.

Это согласуется с экспериментальными данными, полученными в работе [79], где проводили отжиг нанокристаллического анатаза, смешанного с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ для предотвращения агрегации, и, соответственно, зародышеобразования на границах зёрен. Было, в частности, показано, что при относительно низких температурах отжига ($\sim 450^\circ\text{C}$) преобладает процесс зародышеобразования на границах зёрен, при более высоких ($\sim 650^\circ\text{C}$) — на поверхности зёрен, и при $\sim 1150^\circ\text{C}$ — в объёме кристаллитов.

В работе [35] была показана возможность фазового превращения анатаза в брукит по механизму ориентированного сращивания кристаллитов. Описание кинетических моделей фазовых переходов можно найти в публикациях [34; 80], а также в обзоре [30].

Итак, на данный момент существует большой эмпирический набор данных и теоретическое описание процессов, происходящих при фазовых переходах в диоксиде титана, но при этом направленный синтез препарата TiO_2 с заданным фазовым составом и морфологией остаётся сложной задачей.

1.2.4 Свойства поверхности TiO_2

В связи с тем, что каталитические и, в частности, фотокаталитические свойства вещества во многом определяются свойствами его поверхности, для корректного сравнения фотокаталитической активности необходимо проводить анализ поверхности исследуемых препаратов.

В частности, важно исследовать удельную площадь поверхности препаратов, поверхность, доступную для сорбции ионов из раствора, степень гидроксильности поверхности TiO_2 , а также наличие микроколичеств примесей, оставшихся после синтеза и сконцентрированных на поверхности катализатора из-за процессов сегрегации. Например, в работе [81] методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показано заметное количество примесей на поверхности коммерческих препаратов TiO_2 .

Удельную площадь поверхности исследуемых образцов чаще всего измеряют методом низкотемпературной адсорбции азота с последующей обработкой полученных изотерм методом Брюнауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), а также по модели ВЈН для определения распределения цилиндрических пор по диаметру. Важно отметить, что величина удельной площади поверхности, определяемая данным методом, и площадь поверхности, доступная для сорбции из водного раствора в ходе фотокаталитических процессов, теоретически могут отличаться. Измерение изотерм сорбции органического красителя производилось, например, в работе [82]. Было показано, что адсорбция метилового оранжевого на поверхность TiO_2 из водного раствора описывается изотермой Ленгмюра. Кроме того, доступность для сорбции из раствора можно измерить по изотермам сорбции активных ионов (например, амриция) на поверхности катализатора. [83]

Для исследования состояния поверхности также может быть применено титрование ОН-групп. [84] Кроме того, количество ОН-групп на поверхности можно рассчитать по данным термогравиметрии. Основная сложность данного метода в разделении вкладов физически сорбированной и химически связанной воды в потерю массы. В работе [85] этим методом был проанализирован ряд препаратов SiO_2 для определения общего количества воды, а для определения сорбированной воды проведено модифицированное титрование по Фишеру [86]. В работе [87] предлагается методика, согласно которой препарат TiO_2 с известной удельной площадью поверхности необходимо нагреть до 120°C в атмосфере азота, выдержать в течение 15 минут для ухода физически сорбированной воды, после чего продолжить нагрев до 500°C . Затем по формуле

$$N(\text{OH})/nm^2 = \alpha \cdot \frac{N(\text{OH})/nm_{T_2}^2 \cdot S_{\text{уд}} \cdot m_{T_2} + \frac{2N_A \cdot (m_{T_1} - m_{T_2})}{M_{\text{H}_2\text{O}}}}{S_{\text{уд}} \cdot m_{T_1}}, \quad (1.4)$$

где m_{T_1} и m_{T_2} — массы препарата при различных температурах, $S_{\text{уд}}$ — удельная площадь поверхности препарата и α — нормировочный коэффициент, можно рассчитать количество ОН-групп на 1 nm^2 . При этом предполагается, что при температуре T_2 количество ОН-групп будет мало, то есть $N(\text{OH})/nm_{T_2}^2 = 0$, что не противоречит данным из классической работы [88]. Калибровка метода была проведена с использованием титрования воды алюмогидридом лития [28; 89] Отмечается, что для корректного титрования требуется длительное время и относительно большие количества образца (2-25 г). Было показано, что исследованные препараты TiO_2 имеют плотность ОН-групп 4.8-6.1 ОН/ nm^2 , что заметно ниже теоретически рассчитанной максимальной 12-14 ОН/ nm^2 для полностью гидроксилированной поверхности анатаза.

Следует отметить, что максимальное количество ОН-групп на поверхности анатаза сильно колеблется в зависимости от направления — от 5.56 ОН/ nm^2 на грани (010) до 15.1 ОН/ nm^2 на грани (111) [88]. Такое существенное различие в количестве активных центров вызывает ряд сложностей в сравнении каталитических свойств нанокристаллического TiO_2 [90]: кристаллиты с разной морфологией будут обладать различными свойствами даже при совпадении остальных параметров. Каталитические свойства разных граней сравнивают, в частности, с использованием ориентированных плёнок на подложках.

Кроме вышперечисленных подходов, интересных с практической точки зрения для применения в жидкостном фотокатализе, могут быть использованы и многие другие, например, связан-

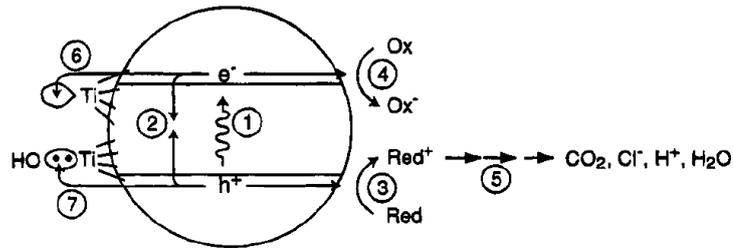


Рисунок 1.14 — Схема фотоэлектрохимических процессов, происходящих при освещении частицы TiO_2 , пояснения см. в тексте. [93]

ные с исследованием сорбции молекул из газовой фазы на определённую поверхность рутила при помощи туннельной микроскопии. Подробная информация по результатам исследования поверхности рутила и анатаза данными способами приведена в сборнике [91].

1.2.5 Фотокаталитическая активность TiO_2

Диоксид титана может принимать участие в самых разных фотокаталитических реакциях, среди которых фотокаталитическое разложение воды на H_2 и O_2 [9; 92], окисление органических соединений в жидкой и газовой фазах [12; 29]. Под воздействием фотонов, энергия которых больше ширины запрещенной зоны TiO_2 происходит перенос электрона из валентной зоны в зону проводимости. Образовавшиеся в результате неравновесные носители заряда могут рекомбинировать, а могут вступить в реакции с соединениями, адсорбированными на поверхности. При этом для того, чтобы какая-либо окислительно-восстановительная реакция произошла за счёт фотогенерированных носителей заряда, необходимо, чтобы энергия дырки в валентной зоне полупроводника была достаточна для полуреакции окисления, а электрона в зоне проводимости — для полуреакции восстановления. В связи с этим возникает ряд ограничений на энергию зоны проводимости и валентной зоны полупроводника. Таким образом, под воздействием света с достаточно большой энергией фотонов ($E > E_g$) в суспензии частиц TiO_2 происходят следующие процессы (рис. 1.14):

1. Генерация носителей заряда под воздействием света
2. Рекомбинация носителей заряда с выделением тепла
3. Окисление с участием дырки в валентной зоне
4. Восстановление с участием электрона в зоне проводимости
5. Разложение органических веществ
6. Взаимодействие электрона в зоне проводимости с поверхностными группами, приводящее к образованию Ti^{+3} на поверхности
7. Взаимодействие дырки в валентной зоне с поверхностной титанольной группой

Характерные времена протекания перечисленных фотоэлектрохимических процессов приведены на рис. 1.15.

1.2.6 Сравнение фотокаталитических свойств TiO_2 различного фазового состава

Для получения препаратов диоксида титана с высокой фотокаталитической активностью, необходимо учитывать, что повышению ФКА способствует:

- высокое значение удельной площади поверхности [94],
- высокая концентрация ОН-групп на поверхности [95–98],
- оптимальный размер частиц [6; 99–101],
- высокая кристалличность [44; 71; 90; 94; 102]

В ряде работ отмечается высокая ФКА анатаза [44; 103]. Это может, в частности, объясняться более высоким временем жизни неравновесных носителей заряда в анатазе по сравнению с рутилом [47]. При этом наблюдается некоторое противоречие: с одной стороны, удельная площадь поверхности — один из ключевых факторов, так как процессы гетерогенного фотокатализа связаны с процессами адсорбции реагентов. С другой стороны, высокие значения $S_{\text{уд}}$ обычно наблюдаются у препаратов с низкой кристалличностью и, следовательно, большим количеством дефектов. Литературные данные о ФКА препаратов с высокой $S_{\text{уд}}$ также противоречивы: в работе [94] показано, что TiO_2 с удельной площадью поверхности $230 \text{ м}^2/\text{г}$ обладает более высокой ФКА, чем коммерческий препарат TiO_2 P25 Degussa ($230 \text{ м}^2/\text{г}$). При этом в работе [104] показано, что коммерчески доступный препарат анатаза Nombikat UV100 ($>300 \text{ м}^2/\text{г}$) демонстрирует гораздо более низкие значения ФКА по сравнению с препаратом P25, несмотря на относительно высокую удельную площадь поверхности.

Низкая ФКА препаратов TiO_2 с относительно высокой $S_{\text{уд}}$ может объясняться присутствием в них рентгеноаморфной фазы TiO_2 , которая сама по себе практически не обладает фотокаталитической активностью [44]. В ряде статей было показано, что препарат P25 обладает высокой кристалличностью ($< 15\%$ рентгеноаморфной фазы) [103; 105], в то время как в препарате Nombikat UV100 содержится значительное количество аморфной фазы, обладающей сложной микроструктурой [104]. Таким образом, различия в ФКА могут, в частности, объясняться различиями в количестве рентгеноаморфной фазы, которая, согласно литературным данным, фотокаталитической активностью практически не обладает из-за высокой концентрации дефектов [90; 102; 106]. Тем не менее, наблюдаются и отклонения от этой зависимости, продемонстрированные, например, в работе [107]. Следует отметить, что в случае этой работы ФКА измеряли в присутствии сильных кислот, которые могли оказать дополнительное воздействие на аморфную фазу, например, растворить её [51].

Таким образом, сопоставлять ФКА различных препаратов TiO_2 без учёта доли аморфной фазы представляется некорректным.

1.2.7 Общие принципы повышения ФКА диоксида титана

Основными требованиями к потенциальным фотокатализаторам являются высокая удельная площадь поверхности и продолжительное время жизни фотогенерированных носителей заряда, поскольку именно эти параметры определяют скорость протекания фотокаталитического окисления. Кроме того, смещение края поглощения фотокатализатора в видимую область (фотосенсибилизация) позволяет более эффективно использовать свет, падающий на реакционную смесь.

В случае диоксида титана повышение удельной площади поверхности непосредственно связано с изменением фазового состава и микроморфологии и обсуждалось ранее (см. 1.2.6).

Для смещения края поглощения фотокатализаторов на основе TiO_2 используют несколько подходов:

1. допирование различными элементами,
2. осаждение на поверхность TiO_2 органических молекул и органометаллических комплексов,
3. осаждение наночастиц металлов, в частности, обладающих эффектом поверхностного плазмонного резонанса,
4. осаждение наночастиц полупроводников с меньшей шириной запрещённой зоны.

Допирование диоксида титана в катионные или анионные позиции часто рассматривается в литературе, как перспективный метод повышения фотокаталитической активности за счет появления у легированного материала поглощения в видимой области спектра. В настоящее время существует большое количество работ, посвящённых этой тематике. В качестве катионных легирующих добавок используется ванадий [93], кобальт [108], железо [109] и многие другие. Примерами анионных добавок являются азот [52; 110; 111], углерод [112] и сера [113]. При этом следует отметить, что гетеровалентное легирование часто приводит к повышению концентрации дефектов, а значит, вероятность рекомбинации носителей заряда повышается, поэтому этот подход не всегда оказывается эффективным [110].

Присутствие окрашенных органических молекул на поверхности TiO_2 может способствовать повышению ФКА следующим образом: под воздействием света молекула красителя переходит в возбуждённое состояние, в котором передаёт электрон в зону проводимости диоксида титана. После этого окисленную форму красителя восстанавливают каким-либо из подходящих по потенциалу восстановителей, в противном случае краситель будет необратимо разлагаться. Для снижения вероятности разложения фотосенсибилизатора в этом качестве используют красители, обладающие более стабильной окисленной формой, например, олиготиофены [114] и комплексы рутения [115–117]. Фотосенсибилизацию красителями часто используют в солнечных элементах Гретцелевского типа для достижения более полной конверсии.

Фотосенсибилизация TiO_2 с помощью наночастиц металлов и полупроводников подробно рассмотрена в соответствующих разделах.

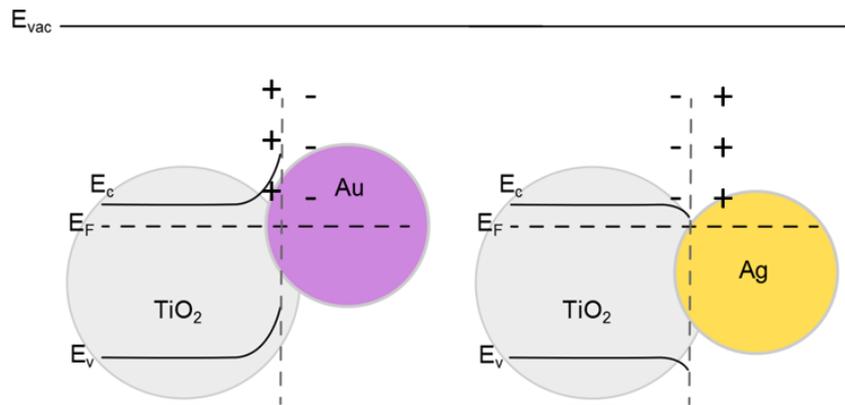


Рисунок 1.16 — Зонная структура барьера Шоттки и омического контакта между металлическими наночастицами и диоксидом титана.

1.2.8 Фотосенсибилизация с использованием наночастиц металлов

Осаждение наночастиц металлов, в частности, золота и серебра, широко применяется для модификации диоксида титана [118–120]. При наличии контакта с такими наночастицами распределение зарядов в композиционных материалах будет определяться положением уровня Ферми металла относительно краев зон в полупроводнике. Существует два типа контактов между полупроводником и металлом: барьер Шоттки и омический контакт (рис. 1.16). Уровни Ферми в контактирующих частицах металла и полупроводника выравниваются за счёт токов термоэлектронной эмиссии, вызванных разницей в работах выхода, что приводит к формированию на контакте металл-полупроводник объёмного заряда. Если работа выхода из металла больше, чем уровень Ферми у полупроводника, то формируется барьер Шоттки. При этом положительный заряд локализован на полупроводниковой частице, а отрицательный — на металлической. При таком пространственном разделении электронов и дырок вероятность рекомбинации электронно-дырочной пары после фотогенерации снижается, а значит, может возрастать ФКА. При омическом контакте распределение зарядов, вызванных токами термоэлектронной эмиссии, будет противоположным, что может приводить к увеличению вероятности рекомбинации, и, следовательно, к уменьшению фотокаталитической активности.

Помимо влияния на зонную структуру металлические наночастицы вносят изменения в спектр поглощения композиционных материалов за счёт эффекта от возникновения поверхностного плазмонного резонанса – коллективного колебания свободных носителей заряда, в терминах квазичастиц описываемых поверхностными плазмонами [121; 122]. Электромагнитное излучение с длиной волны, соответствующей частоте плазмонного резонанса металлической наночастицы, генерирует интенсивные электрические поля на её поверхности.

Частота поверхностного плазмонного резонанса металлических наночастиц зависит от их состава, размера [122], формы [123], расстояния до других наночастиц [124] и диэлектрической проницаемости окружающей среды. Так, в работе [118] авторы исследовали оптические свойства наночастиц золота, частично и полностью покрытых оболочкой из диоксида титана. Было показано смещение поглощения контактирующих наночастиц в область больших длин волн, по

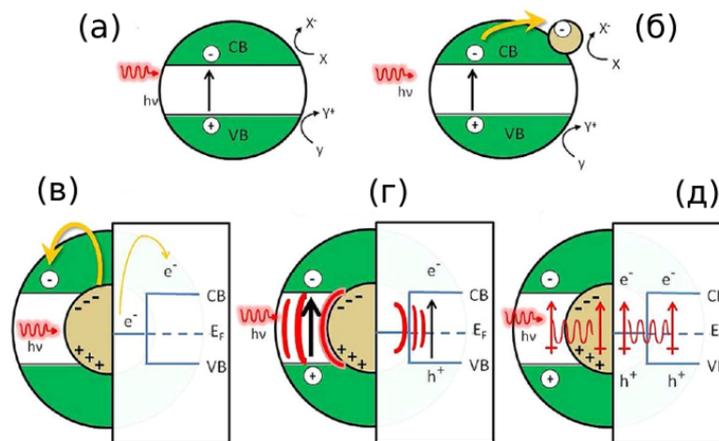


Рисунок 1.17 — Схема возможных механизмов влияния металлической наночастицы на свойства полупроводника в композиционном материале. (а) полупроводник без контакта с металлом, (б) перенос фотогенерированных электронов на наночастицу металла, (в) прямой переход электрона с металлической наночастицы на полупроводник, (г) локальное усиление рассеяния света вблизи металлической наночастицы. (д) плазмон-индуцированный резонансный перенос энергии [125].

сравнению с положением пика плазмонного резонанса свободных наночастиц золота. Используя численное моделирование, авторы объяснили это смещение разницей в значениях показателей преломления диоксида титана и растворителя.

В работе [125] авторы выделяют три возможных механизма влияния поверхностных плазмонных колебаний металлической наночастицы на полупроводниковую или диэлектрическую подложку (рис. 1.17).

1. Переход одного из возбужденных плазмонным резонансом электронов с металлической наночастицы на полупроводник.
2. Возбуждение поверхностного плазмонного резонанса приводит к большему рассеянию света на металлической наночастице, вследствие чего вероятность поглощения его подложкой увеличивается.
3. Энергия затухания плазмонного возбуждения передается электрону в валентной зоне полупроводника, что приводит к возбуждению электрон-дырочной пары. Данный механизм называют "плазмон-индуцированный резонансный перенос энергии".

Авторы работы [126] исследовали спектры поглощения энергий электронов для кубических частиц серебра на подложках из диоксида кремния (SiO_2), фосфида бора (BP) и кремния (Si). Из анализа спектров характеристических потерь энергий электронов и результатов теоретического моделирования данной системы, авторы работы сделали вывод, что в случае BP и Si подложек основным механизмом является прямой переход электрона, плазмон-индуцированный электронный переход реализуется лишь в случае полупроводника с малой шириной запрещенной зоны (Si). В случае подложки из SiO_2 переноса энергии не происходит.

В работе [127] увеличение фотокаталитической активности композитов Au/TiO_2 объясняется переносом электрона, возбужденного электромагнитной волной, с металлической наночастицы на полупроводниковый фотокатализатор. Позднее, с помощью фемтосекундного лазера, в рабо-

те [128] показали наличие плазмонно-индуцированного переноса электрона от наночастиц золота размером около 10 нм на наночастицы TiO_2 .

Итак, изучение наноконструкций металл-полупроводник современными методами аналитической просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с моделированием позволяет показать перенос энергии с наночастиц металла на полупроводник [129; 130].

1.2.9 Фотосенсибилизация с использованием наночастиц полупроводников

Осаждение наночастиц полупроводника позволяет добиться как изменения спектра поглощения, так и повышения времени жизни фотогенерированных неравновесных носителей заряда. Действительно, при соответствующем взаимном расположении зон проводимости и валентных зон диоксида титана и модифицирующего полупроводника становится возможным перенос возбуждённых носителей заряда между частицами. Необходимо отметить, что для эффективного межчастичного переноса фотогенерированных носителей заряда их расстояние свободного пробега должно быть сопоставимо с размерами частиц.

Интересно отметить, что, из-за различной зонной структуры полиморфных модификаций диоксида титана, можно получить эффект межчастичного разделения носителей заряда и на контакте наночастиц рутила и анатаза (рис. 1.18). Теоретическое обоснование этому дано в работе [131].

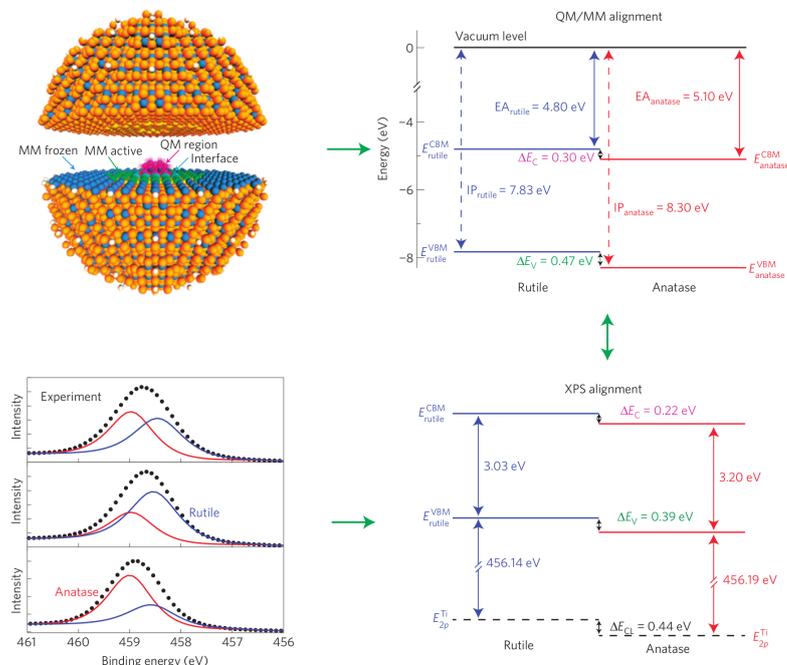


Рисунок 1.18 — Сопоставление результатов теоретического расчёта зонной структуры контакта рутил-анатаз с результатами измерений методом РФЭС. [131]

В большом количестве работ этим эффектом объясняется высокая ФКА препарата P25 Degussa, который содержит 25% рутила и 75% анатаза. Более того, в некоторых работах пока-

зывают синергизм влияния рутила и анатаза с оптимумом именно в этом диапазоне концентраций [132]. При детальном рассмотрении таких работ можно выявить существенные ошибки в интерпретации результатов.

Как показано в детальном исследовании [103], фотокаталитическая активность препарата P25 Degussa укладывается на линейную зависимость ФКА смесей рутил-анатаз в пределах погрешности измерения.

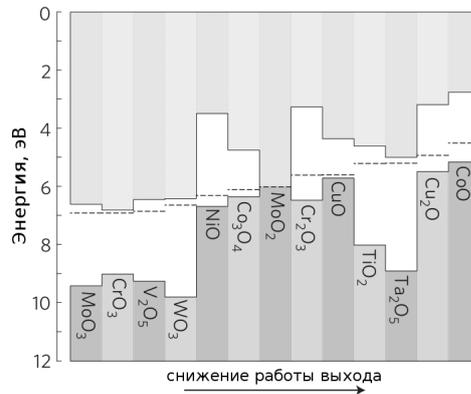


Рисунок 1.19 — Взаимное расположение энергетических зон различных полупроводников. [133]

Для повышения фотоактивности в видимой области используют контакт диоксида титана с полупроводником с меньшей шириной запрещенной зоны и меньшей работой выхода (см. рис. 1.19). В качестве примера в обзоре [134] рассматривается хорошо изученная система диоксида титана, контактирующего с сульфидом кадмия. В данном случае генерация зарядов происходит на частицах CdS при облучении композита электромагнитным излучением видимого диапазона. Перенос неравновесных носителей заряда между частицами был предложен в работе [135] в качестве объяснения наблюдаемой кинетике фотокаталитических процессов в присутствии различных композитов. В работе [136] с использованием фемтосекундных импульсов накачки было показано существенное повышение времени жизни неравновесных носителей заряда в CdS за счёт переноса электронов на TiO_2 . Полученные композиты обладают фотокаталитической активностью в видимом диапазоне электромагнитного излучения, в отличие от немодифицированного диоксида титана, однако применение таких композитов ограничено из-за токсичности кадмия и возможного растворения наночастиц модификатора в ходе фотокаталитических процессов [137].

Примерами менее токсичных оксидных систем могут выступать нанокompозиты с контактом диоксида титана и оксидов меди (II) и вольфрама (VI). Благодаря тому, что зона проводимости у оксида вольфрама находится ниже соответствующей зоны у TiO_2 [133] становится возможным перенос электронов с частицы оксида титана на частицу WO_3 (см. рис. 1.20). Такой процесс ведёт к эффективному разделению неравновесных носителей заряда и увеличению продолжительности их времени жизни. С другой стороны, из-за более низкого положения валентной зоны WO_3 относительно TiO_2 возможен переход дырок, сгенерированных на WO_3 [138], на диоксид титана. Второй процесс становится особенно важным при облучении системы светом видимого диапазона, который способствует генерации неравновесных носителей заряда только в оксиде вольфрама. Тем не менее, в связи с существенно меньшим временем жизни дырки [139], процесс переноса дырок может быть менее эффективен. Это может быть связано с относительно малой эффектив-

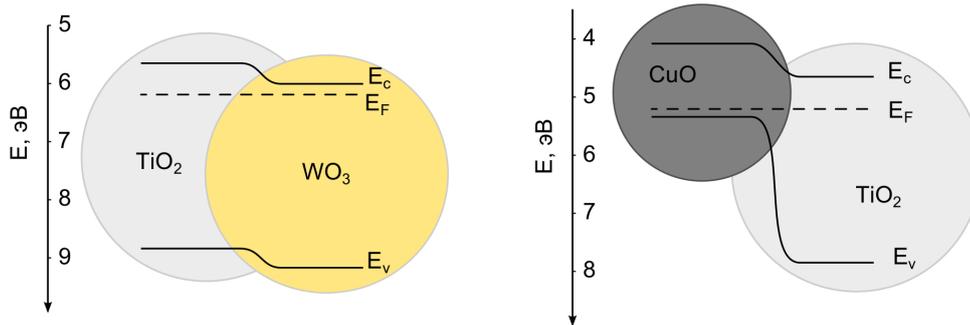


Рисунок 1.20 — Относительное расположение энергетических уровней контактирующих частиц в нанокompозитах CuO/TiO_2 и WO_3/TiO_2 (по численным данным из [133]).

ной массой дырки ($m_h^* = 0.8m_e$) по сравнению с эффективной массой электрона ($m_e^* = 10m_e$) в диоксиде титана.

В случае CuO , через контакт CuO/TiO_2 перенос неравновесных носителей заряда будет происходить в противоположном направлении: фотогенерированные дырки с TiO_2 должны переноситься на CuO [140], а неравновесные электроны — с CuO на TiO_2 . Окислительные процессы, таким образом, будут происходить преимущественно на поверхности оксида меди. При этом повышение ФКА наблюдается даже при относительно малой массовой доле CuO — около 0.1%. В работе [141] показано, что, несмотря на положительный эффект от внесения малых концентраций оксида меди, при массовой доле CuO более 10% ФКА полученного композита в реакции фоторазложения воды снижается. В работе [142] наблюдаются сходные результаты — максимальная ФКА достигается при массовой доле CuO 5%, что, по всей видимости, объясняется ”эффектом затенения” — то есть, поглощением существенной доли света наночастицами CuO [140]. По этой причине представляется целесообразным исследование влияния малых концентраций CuO на фотокаталитическую активность нанокompозитов.

При этом выделенные фазы CuO и WO_3 также могут обладать фотокаталитической активностью. В работе [143] показана ненулевая фотокаталитическая активность CuO (фаза тенорит), а в работе [144] сравнивается фотокаталитическая активность препаратов CuO разной морфологии. Следует отметить, что, несмотря на отсутствие сравнения с ФКА стандартных препаратов, учитывая малую (1 ppm) концентрацию красителя и относительно большую электрическую мощность лампы (200 Вт), полученное значение ФКА, по всей видимости, гораздо ниже соответствующего для диоксида титана. То, что скорость собственного обесцвечивания красителя при этом сопоставима по порядку величины со скоростью каталитического фоторазложения, подтверждает вышеизложенное предположение.

Фотокаталитическая активность чистого кристаллического WO_3 , в том числе и под воздействием света видимого диапазона, показана во многих работах [145–148]. Следует отметить, что для оксида вольфрама характерно образование ряда гидратированных форм [53; 148; 149]. В работе [150] показана заметная ФКА гидратированного оксида вольфрама ($\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$), несмотря на низкую удельную площадь поверхности (менее $10 \text{ м}^2/\text{г}$). Измеренная ширина запрещенной зоны этого препарата оказалась близка к 3.1 эВ. При этом гидратированный оксид вольфрама

$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, по данным [151], обладает шириной запрещённой зоны 2.49 эВ, а также заметной фотокаталитической активностью, что сближает его по оптическим свойствам с чистым WO_3 ($E_g = 2.49$ эВ, [148]). В работе [152] электрохимическим методом с использованием координат Мотта-Шоттки (C^2 от U) была показана принципиальная возможность переноса электронов с TiO_2 на гидратированный оксид вольфрама (см. рис. 1.21).

В связи с этим, представляет интерес исследование фотокаталитических свойств нанокomпозитов WO_3/TiO_2 в том числе и с использованием гидратированных форм WO_3 .

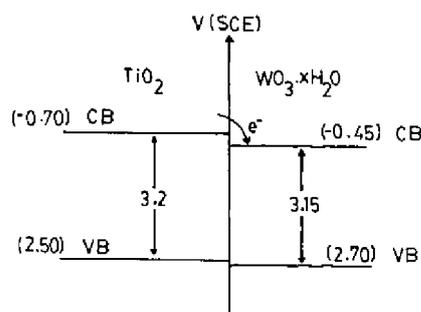


Рисунок 1.21 — Схема зонной структуры контакта TiO_2 с гидратированным оксидом вольфрама [152]

1.3 Методы анализа частично кристаллического диоксида титана

1.3.1 Исследование структуры аморфного диоксида титана

Как было упомянуто в разделе 1.2, кроме ряда кристаллических фаз, диоксид титана может существовать также в виде аморфной фазы, не имеющей дальнего порядка упорядочения. В связи с тем, что в большинстве работ для характеристики полученных катализаторов используется РФА, рентгеноаморфная составляющая часто остаётся вне поля зрения учёных, специализирующихся на функциональных свойствах получаемых материалов. При этом научные коллективы, детально изучающие механизмы формирования различных наноструктур TiO_2 , предлагают ряд методов, позволяющих исследовать рентгеноаморфную фазу.

В частности, применяются методы ЯМР с возбуждением как ^1H [81; 153], так и ^{17}O и даже $^{47,49}\text{Ti}$, ИК-спектроскопия, рамановская спектроскопия, ДТСПС (EXAFS), методики, основанные на исследовании рассеяния рентгеновского излучения, нейтронов и электронов. Кроме того, во многих случаях может быть применено различное компьютерное моделирование, например, для теоретического расчёта оптических свойств [45]. В работе [154] в качестве исходной структуры для моделирования аморфной фазы рекомендуется использовать структуру брукита, а в работе [69] подробно изучаются структуры различных полиморфных модификаций TiO_2 и их формирование из рентгеноаморфной фазы с использованием функции попарного распределения

атомов (ФПР, PDF).

В работе [81] к кристаллическому и рентгеноаморфному TiO_2 , а также к аморфному $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ успешно применили спектроскопию ^1H -ЯМР со вращением под магическим углом. Данным методом определялся химический сдвиг протонов в группе (Ti)-ОН на поверхности различных препаратов TiO_2 , при этом отдельно анализировались терминальные и мостиковые ОН-группы. В случае анатаза этим группам были приписаны сигналы при $\delta = 2.3$ и 6.7 ppm, а в случае рутила — при $\delta = 2.2$ и 5.3 ppm. Для подтверждения соответствия сигналов указанным группам использовались результаты экспериментов с D_2O и данные ИК-спектроскопии. ОН-группам на поверхности покрытия из аморфного TiO_2 на диоксиде кремния, содержащего тетраэдрически координированные ионы Ti, соответствовал характеристический химический сдвиг $\delta = 3.3$ ppm. При этом для смешанного оксида $(\text{Ti},\text{Si})\text{O}_2$ с массовой долей Ti 8%, также наблюдался сигнал при $\delta = 3.3$ ppm, соответствующий тетраэдрически координированному Ti, но при этом наблюдались сигналы силанольных групп и сигналы, характерные для анатаза. Это позволило исследователям подтвердить присутствие двух основных фаз диоксида титана в $(\text{Ti},\text{Si})\text{O}_2$: аморфную, содержащую изолированные тетраэдрические позиции Ti, координированные O-Si и O-H, и выделенные блоки TiO_2 в виде анатаза или рутила. Таким образом была показана применимость ПМР даже в тех случаях, когда частицы анатаза слишком малы для того, чтобы их можно было детектировать с помощью РФА. Следует отметить также эффективность метода ЯМР для непосредственного исследования процессов гидролиза титансодержащих прекурсоров и последующего фазообразования [155].

В работе [156] утверждается, что ^{17}O ЯМР удобен для аморфных материалов и стёкол, и позволяет измерять соотношение кислорода с координационным числом (к.ч.) 2 и 3. В работе [157] ^{17}O -ЯМР использовали для исследования титансодержащих оксо-органических кластеров, в которых изучали $\mu_3\text{-O}$, $\mu_2\text{-O}$, Ti-OH, асас-Ti и $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ti}$. Основным недостатком метода, связанным с низким содержанием ^{17}O преодолевали, используя ^{17}O -обогащённую воду.

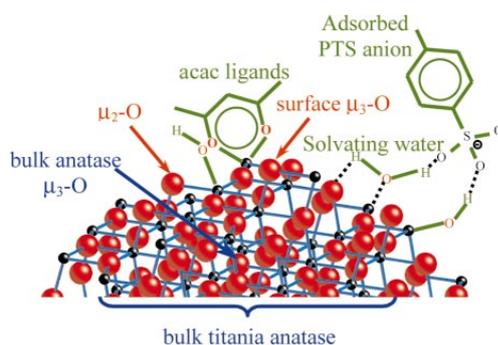


Рисунок 1.22 — Иллюстративное представление различных кислородсодержащих групп, идентифицированных методом ^{17}O -ЯМР, присутствующих на поверхности и в объёме наночастиц TiO_2 . Атомы титана изображены чёрными сферами, атомы кислорода — красными. [157]

С помощью $^{47,49}\text{Ti}$ -ЯМР с порошков был проведён ряд исследований рутила, анатаза и брукита [42; 158–160]. В работе [158] отмечается, что эта методика позволяет количественно анализировать соотношение кристаллических фаз TiO_2 , за исключением примеси брукита в препаратах

анатаза. В работе [159] показано, что данный метод применим для исследования локального окружения титана, в частности, для сравнения рентгеноаморфных гелей с кристаллическими препаратами. Сложность данного вида исследований заключается, в частности, в том, что титан имеет два природных изотопа с магнитным моментом — ^{47}Ti и ^{49}Ti , что осложняет анализ получаемых спектров. Тем не менее, специалисты в данной области считают этот метод перспективным и проводят дополнительные измерения для упрощения деконволюции спектров [160]. Сводный материал по $^{47,49}\text{Ti}$ -ЯМР опубликован в сборнике [161].

В связи с тем, что энергия колебаний ОН-групп доступна для исследования методами ИК-спектроскопии, идентификацию сорбированной воды и различных поверхностных ОН-групп можно проводить этим методом. Чистые препараты анатаза без молекулярной сорбированной воды имеют три основных полосы поглощения на ИК-спектрах, соответствующих титанольным группам: полоса на 3715 см^{-1} соответствует терминальным (изолированным) ОН-группам, обладающим кислыми свойствами, полоса на 3675 см^{-1} приписывается другому типу ОН-групп (возможно, терминальным) нейтрального или слабокислого типа и полоса на 3640 см^{-1} приписывается мостиковым ОН-группам. [81] При наличии на поверхности образца сорбированных молекул воды, в спектрах будет также присутствовать широкая полоса поглощения на 3316 см^{-1} . Кроме того, ИК-спектроскопия позволяет обнаружить примеси, связанные с методом получения препарата TiO_2 (органические остатки, сульфогруппы либо аминогруппы). Относительная простота и скорость измерения позволяют проводить *in-situ* исследования процессов кристаллизации аморфной фазы. [162]

Для анализа фазового состава наночастиц TiO_2 широко применяют спектроскопию комбинационного рассеяния (рамановскую спектроскопию), особенно в тех случаях, когда чувствительность РФА оказывается недостаточной, либо в случае сильно текстурированных плёнок. Например, рамановскую спектроскопию предлагается использовать для обнаружения примесей анатаза в каолинитах при содержании Ti менее $0,02\%$ [31]. Более высокая чувствительность рамановской спектроскопии к кристаллическим фазам по сравнению с РФА связана с тем, что присутствие аморфной фазы слабо сказывается на интенсивности сигнала комбинационного рассеяния, в то время как в случае рентгеновской дифракции от доли аморфной фазы зависит интенсивность полного рассеяния, определяющая уровень фона и, соответственно, соотношение сигнал-шум при рентгенофазовом анализе. Таким образом, рамановскую спектроскопию удобно применять при исследовании начальных процессов кристаллизации аморфного диоксида титана. [163]

С использованием рамановской спектроскопии различными научными коллективами была показана возможность аморфизации наноразмерного TiO_2 под давлением [164–166]. Повышение давления с атмосферного до 30 ГПа приводит к аморфизации наночастиц анатаза как по данным РФА, так и по результатам рамановской спектроскопии (рис. 1.23). Более детальное изучение рамановских спектров с нагруженных препаратов позволило показать формирование аморфных фаз высокой и низкой плотности с фазовым переходом между ними [164; 167]. При нагружении нанокристаллического (размером менее 10 нм) анатаза происходит его аморфизация с образованием высокоплотной аморфной фазы высокого давления, которая затем при понижении давления переходит в аморфную фазу с низкой плотностью. Спектры, соответствующие описанным фазам,

приведены на рис. 1.24.

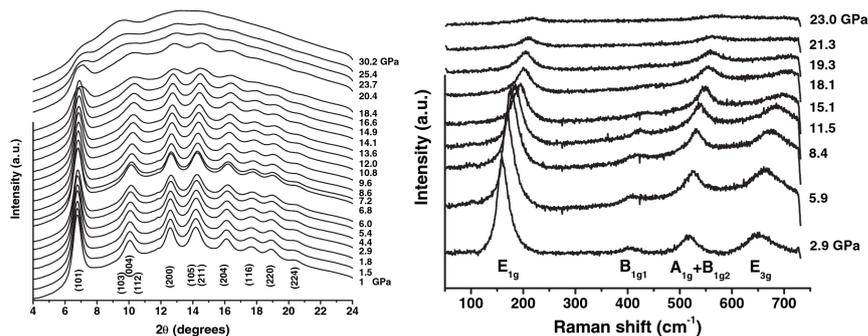


Рисунок 1.23 — Спектры РФА и комбинационного рассеяния нанокристаллического анатаза под давлением. [165]

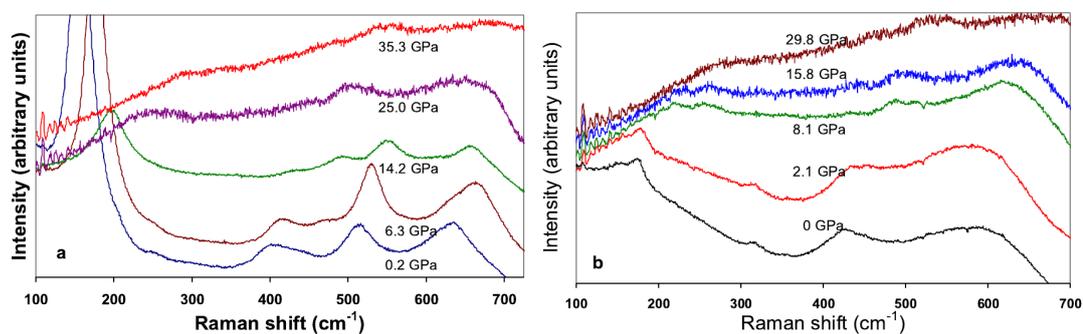


Рисунок 1.24 — Спектры комбинационного рассеяния нанокристаллического анатаза под давлением, снятые в ходе нагрузки (а) и разгрузки (б). [164]

С использованием ДТРСРП (EXAFS) и ПСРСРП (XANES) было показано наличие атомов титана с координационным числом 5 (Ti_{5c}^{4+}) в аморфном TiO_2 [168]. Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов в ПРЭМ также применялась для анализа TiO_2 [169], в частности, для анализа содержания аморфной фазы в нём [170]. В этой работе проводилась деконволюция спектров СПХЭЭ препарата и сравнение полученных спектров со стандартами — см. рис. 1.25. Утверждается, что погрешность определения доли кристаллической фазы данным методом менее 5%. При этом следует отметить, что в ходе накопления сигнала СПХЭЭ может происходить локальная кристаллизация аморфного TiO_2 под действием электронного пучка [171], что очень сложно учесть при обработке результатов эксперимента. Кроме того, при всех своих достоинствах, данный метод остаётся локальным методом анализа, и для экстраполяции полученных результатов на весь объём образца желательно иметь дополнительные данные, полученные альтернативным методом.

Тем не менее, СПХЭЭ-картирование в режиме ПРЭМ является перспективным методом визуализации, позволяющим контрастировать такие объекты, которые в более классическом варианте просвечивающей микроскопии с энергетической фильтрацией (ЭФ-ПЭМ, EFTEM) будут выглядеть практически одинаково. Например, научному коллективу Г. Ван Тендело (G. Van Tendeloo) удалось визуализировать распределения рутила и анатаза в отдельной частице по различной форме $Ti-L_{2,3}$ края (рис. 1.26) [172].

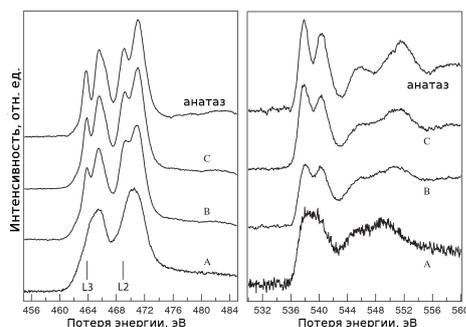


Рисунок 1.25 — СПХЭЭ на линиях титана $L_{2,3}$ (а) и кислорода К (б), снятые с различных образцов TiO_2 . Спектры отнормированы по интегральной интенсивности. [170]

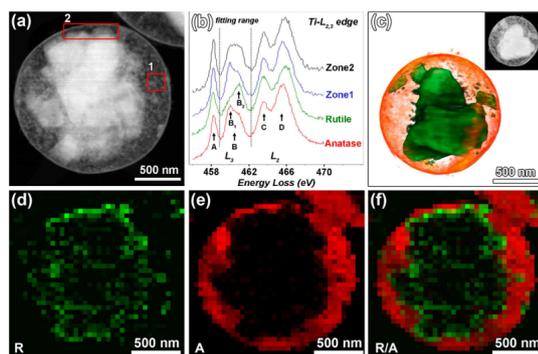


Рисунок 1.26 — (а) Изображение ПРЭМ; (б) Спектры СПХЭЭ $Ti-L_{2,3}$ края, полученные с различных участков и сопоставленные со спектрами стандартов, (в) 3D-реконструкция микросферы (г-е) карты СПХЭЭ: (г) рутил, (д) анатаз, (е) совмещённое изображение. . [172]

Для изучения рентгеноаморфного оксида титана в масштабе 1-10 нм, что, с одной стороны, существенно больше, чем доступное расстояние для ЯМР, ДТСПС (EXAFS), ПСРС (XANES) и других методик, изучающих локальное окружение, а с другой стороны, недостаточно велико для классических дифракционных методов, может быть применён метод анализа функции парного распределения атомов (PDF), полученного Фурье-преобразованием из данных полного рассеяния рентгеновских лучей либо нейтронов. Подробно преимущества и недостатки данного метода изложены в [173], а более подробное описание алгоритмов и примеры программного обеспечения для данных расчётов приведены в [174]. Интересный пример, не имеющий прямого отношения к оксиду титана, но показывающий важность данного масштаба, который в англоязычной литературе иногда называют "medium-range" для определения структуры наночастиц, приведён в работе [175]. Так как локальная структура, обычно исследуемая с помощью ДТСПС (EXAFS), для многих фаз похожа, различить структуры гётита и ферригидрита возможно только исследуя диапазон межатомных расстояний 5-15 Å (см. рис. 1.27).

Данный метод был применён и к рентгеноаморфному оксиду титана, полученному путём гидролиза алкоксидов. [176] Решая обратную задачу методом Монте-Карло, авторы показали, что 2 нм частицы TiO_2 имеют ядро со структурой, близкой к структуре анатаза, и разупорядоченную оболочку (рис. 1.28). Среднее координационное число Ti составило 5.3, в основном снижение к.ч. связано с атомами Ti во внешней оболочке. Эти результаты согласуются с теоретическими расчётами других коллективов. [177]

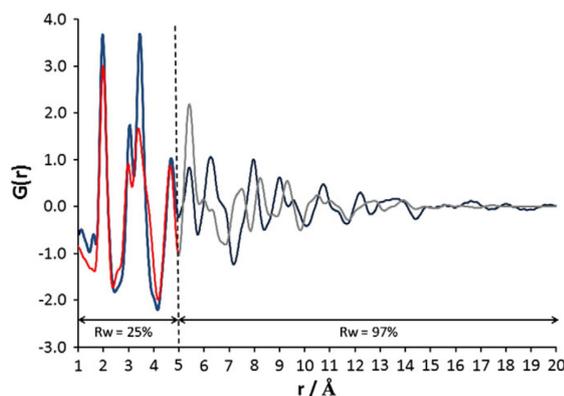


Рисунок 1.27 — ФПР наночастиц ферригидрита (синий и чёрный), разделённый на локальную и среднюю области. Красная и светло-серая кривая — результат описания первой с использованием структуры гётита. [175]

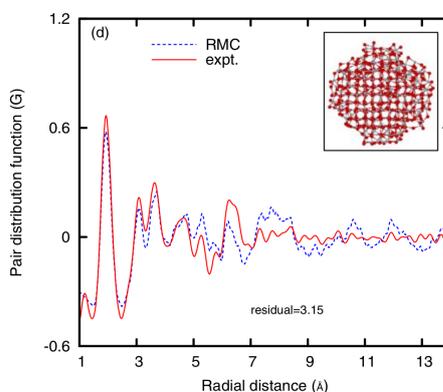


Рисунок 1.28 — Описание экспериментальной функции ФПР аморфного TiO_2 как 2.5 нм частицы анатаза после моделирования её релаксации. [176]

Данным методом также исследовали кинетику кристаллизации различных препаратов аморфного TiO_2 . Например, в работе [178] было показано, что кинетику кристаллизации препаратов рентгеноаморфного TiO_2 , полученных различными методами, определяет их локальное упорядочение. В работе [69] с помощью данного метода проводили поиск общего структурного мотива у различных полиморфных модификаций TiO_2 , включая рентгеноаморфную фазу. Было показано наличие упорядочения на масштабе 14.5 Å, которое авторы объясняют упорядочением октаэдров TiO_6 в чередующиеся слои со структурой типа лепидокрокита. Авторы также показывают, как это структурное сходство делает возможным кристаллизацию одного и того же рентгеноаморфного TiO_2 в различные кристаллические фазы.

Аналогичные методы могут быть применены и в случае рассеяния нейтронов, с поправкой на сильно отличающееся сечение рассеяния водорода, что, в частности, позволяет получить больше информации об адсорбированных молекулах воды и поверхностных ОН-группах. [179; 180]

Перечисляя дифракционные методы, нельзя не отметить интересный метод исследования структуры рентгеноаморфных фаз, предложенный в работе [181] — флуктуационная микроскопия (Fluctuation Electron Microscopy, FEM). В этом методе картины рассеяния электронов с различных точек образца измеряются в темнопольном коническом режиме (рис. 1.29), либо в режиме ПРЭМ [182]. При этом фактически анализируют функцию рассеяния выделенных областей на об-

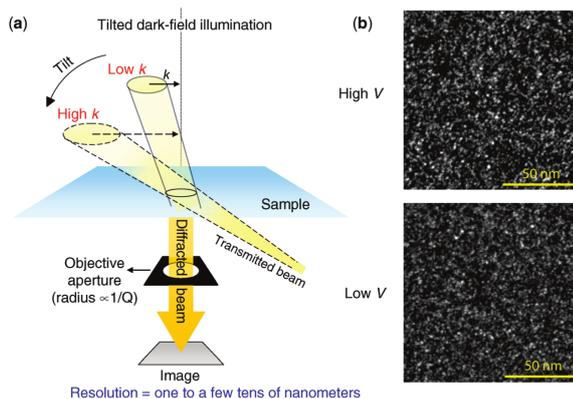


Рисунок 1.29 — (а) Схема хода лучей в режиме FEM. (б) Пример темнопольных изображений FEM, снятых с $Zr_{54}Cu_{38}Al_8$ и демонстрирующих высокое (сверху) и низкое (снизу) значение среднеквадратичного отклонения. [182]

разце в зависимости от волнового вектора k падающего пучка, что позволяет получить данные об упорядочении в направлении, параллельном пучку в диапазоне расстояний $\sim 1-3$ нм. В дальнейшем можно применять различную обработку полученных изображений интенсивности рассеяния — от расчёта зависимости среднеквадратичного отклонения интенсивности изображения от k , как это и предложено в работе [181], до анализа функции $I(r, k)$ и построения корреляционных карт. [183]

1.3.2 Количественное определение доли аморфной фазы в частично закристаллизованных препаратах TiO_2

Для определения массовой доли рентгеноаморфной фазы в препарате может быть использован рентгенофазовый анализ. При этом могут использоваться разные подходы. В частности, возможно определение доли рентгеноаморфной фазы без использования внутреннего стандарта по соотношению интегральных интенсивностей дифракционных пиков и гало диффузного рассеяния. В пособии [184] указано, что данный метод применим только в том случае, когда пик исследуемой кристаллической фазы совпадает по положению с гало от аморфной фазы, а доля аморфной фазы достаточно высока ($> 90\%$). Также для исследования частично кристаллизованных материалов возможно использование метода градуировочного графика — при этом к исследуемому образцу примешиваются чистые фазы, аналогичные содержащимся в нём, как кристаллические, так и аморфные. [184].

Применяется также метод добавок кристаллических фаз в качестве внутреннего стандарта. Для этого может применяться как корунд ($\alpha-Al_2O_3$) [105], так и оксид никеля (II) [103], $CaCO_3$ [44], CaF_2 [104] и даже рутил [74; 75]. Для применения материала в качестве стандарта необходимо, чтобы в нём отсутствовала рентгеноаморфная фаза. При этом желательно выбирать стандарт со значением μ — линейного ослабления (поглощения) рентгеновского излучения — близким к значению для исследуемого препарата. Кроме того, желательно, чтобы рефлекс исследуемого пре-

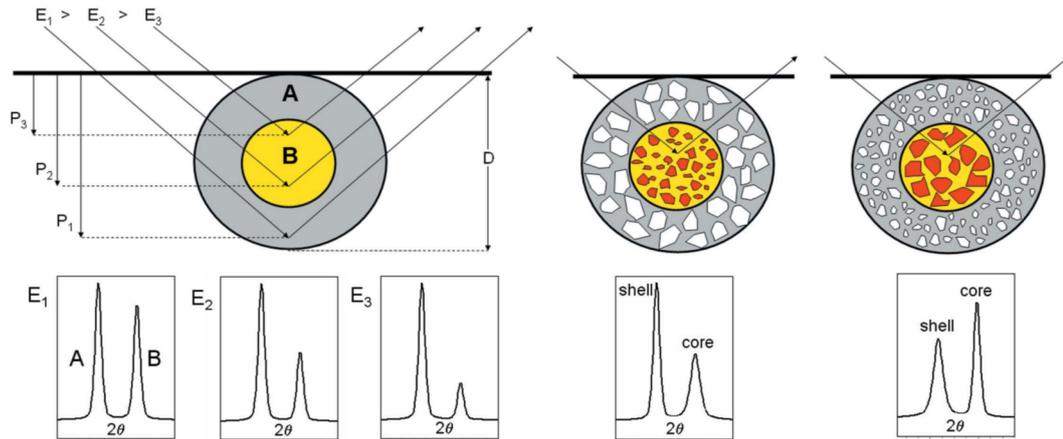


Рисунок 1.30 — (а) Изменение соотношения интенсивности дифракционных пиков в препарате в зависимости от энергии рентгеновского излучения ($E_1 > E_2 > E_3$) и глубины проникновения ($P_1 > P_2 > P_3$) в частицу диаметром D с внутренней частью, образованной фазой В, окружённой фазой А. (б) Влияние размеров кристаллитов фаз А и В на интенсивность дифракционных пиков. [76]

парата и стандарта не перекрывались, по этой причине в общем случае рекомендуется использование высокосимметричных фаз кубической сингонии [184]. С этой точки зрения применение корунда представляется нецелесообразным, так как, несмотря на простоту расчёта массовых долей по методу корундовых чисел в данном случае, наблюдается перекрывание интенсивных пиков анатаза и корунда на $25.5^\circ 2\theta$ and $37.8^\circ 2\theta$.

При этом в ходе расчёта фазового состава предполагается, что присутствующие в препарате фазы распределены равномерно. В случае неравномерного распределения фаз по объёму образца может возникнуть эффект экранирования, наличие которого можно подтвердить экспериментально сравнением дифрактограмм, полученных с использованием рентгеновского излучения с разной длиной волны либо нейтронов [76] (см. рис. 1.30а). Следует отметить, что размер частиц различных фаз также может сказываться на результате количественного анализа фазового состава (рис. 1.30б). Изучать распределение фаз по объёму образца диоксида титана также возможно, используя комбинационное рассеяние на разных длинах волн [185].

1.4 Методы измерения фотокаталитической активности

1.4.1 Возможные механизмы фотокаталитического разложения органических соединений в водных растворах

Согласно результатам исследования [186], при фотокаталитической минерализации азокрасителя амаранта (рис 1.31) диазогруппа элиминируется в виде N_2 . Полное уравнение реакции при этом записывается следующим образом [186]:

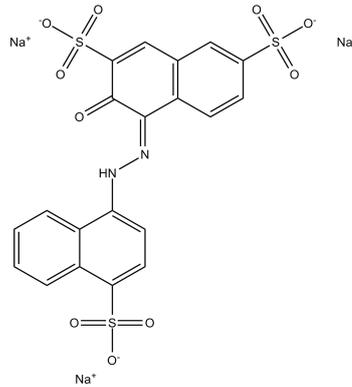
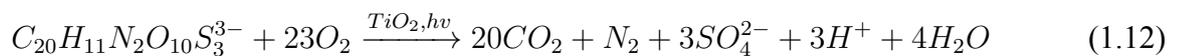


Рисунок 1.31 — Структурная формула азокрасителя амаранта [187]

Важно отметить, что при этом, как и в большинстве случаев, фотокаталитическая минерализация органических веществ происходит путём их каталитического окисления кислородом воздуха.

При фотодеградации органических веществ в водных растворах окисление может происходить как напрямую, с переносом фотогенерированной дырки из валентной зоны TiO_2 на адсорбированную молекулу органического вещества (прямое окисление), так и с участием OH^\bullet -радикалов, формируемых из адсорбированных OH^- -групп (непрямое окисление).

Наиболее простой для кинетического описания случай — прямое разложение органического вещества по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда (Langmuir-Hinshelwood) который включают в себя стадию адсорбции органической молекулы на поверхность катализатора. Согласно этому механизму, в начале происходит адсорбция окисляемого соединения R на поверхности катализатора:



которое описывается уравнением равновесия адсорбции-десорбции Ленгмюра. Таким образом, при установлении равновесия после добавления растворимого органического вещества к катализатору, количество адсорбированного вещества можно выразить следующим образом:

$$n_{ads} = n_{max} \frac{K_{ads}C_{eq}}{1 + K_{ads}C_{eq} + K_wC_w}, \quad \theta = \frac{n_{ads}}{n_{max}} \quad (1.14)$$

где θ — степень заполнения монослоя на поверхности катализатора, n_{max} — максимальное количество адсорбированного на катализатор вещества при данной температуре, n_{ads} — равновесное количество сорбированного вещества, C_{eq} — равновесная концентрация вещества в растворе, K_{ads} — константа адсорбции, C_w — концентрация растворителя, а K_w — константа взаимодействия растворителя с сорбентом. Следует отметить, что слагаемым K_wC_w в ряде работ пренебрегают, ссылаясь на то, что оно остаётся практически неизменным в ходе реакции [188], на то, что молекулы красителя и воды конкурируют за различные активные центры [189], что, вообще говоря, не всегда верно, либо просто записывая уравнения по аналогии с газовой средой [190]. Кроме того, в случае поэтапного фоторазложения накопление интермедиатов не может не сказываться на наблюдаемой скорости реакции и их так же следует учесть в уравнении 1.14:

$$n_{ads} = n_{max} \frac{K_{ads}C_{eq}}{1 + K_{ads}C_{eq} + \sum_i K_iC_i}, \quad (1.15)$$

где C_i — концентрация i -го интермедиата, а K_i — его константа адсорбции. Более подробно с этими вопросами можно ознакомиться в работах [188; 191–193].

Поскольку лимитирующей стадией процесса фотокаталитического окисления в модели Ленгмюра-Хиншельвуда является адсорбция реагента, скорость реакции будет определяться скоростью этого процесса. Тогда

$$r = k_{obs}\theta_r = \frac{k_{obs}K_{ads}C_{eq}}{1 + K_{ads}C_{eq} + K_wC_w}, \quad (1.16)$$

где r — скорость реакции первого порядка, а k_{obs} — наблюдаемая константа реакции.

Для сильно разбавленных растворов реагента ($C < 10^{-3}$ моль/л, [12; 189; 194]) выполняется условие $K_{ads}C_{eq} \ll 1$, и выражение 1.16 можно записать как

$$\lim_{C_{eq} \rightarrow 0} r = k_{obs}K_{ads}C_{eq}. \quad (1.17)$$

Выражение 1.17 описывает реакцию первого порядка. Протекание реакций фотодегradации по первому порядку отмечается во множестве работ (см. обзор [12]).

Для концентрированных растворов $K_{ads}C_{eq} \gg 1$, и зависимость скорости реакции от концентрации реагента имеет вид:

$$\lim_{C_{eq} \rightarrow \infty} r = k_{obs}, \quad (1.18)$$

что соответствует нулевому порядку реакции. Протекание реакций фотокаталитического разложения по нулевому порядку описано, например, в работе [195]. Следует отметить, что собственное фоторазложение органического вещества под воздействием света



также является реакцией нулевого порядка, то есть скорость этого процесса не зависит от концентрации вещества.

В ряде работ, в особенности посвящённых фотокатализу в газовой среде, описана возможность протекания реакции по ударному механизму Или-Ридела (Eley-Rideal). Согласно этому механизму, один из реагентов сорбируется на поверхности, формируя активный центр, с которым затем взаимодействует второй реагент. Ключевое отличие в кинетике этих механизмов заключается в концентрационных зависимостях скоростей реакции, так как в случае механизма Ленгмюра-Хиншельвуда реагенты конкурируют за адсорбционные центры на поверхности, в то время как в случае механизма Или-Ридела такой конкуренции нет. Из-за этого, в случае механизма Или-Ридела скорость реакции $r = k \cdot \theta_A \cdot c_B$, где c_B — концентрация второго реагента в растворе, в то время как в случае механизма Ленгмюра-Хиншельвуда $r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B$ [196]

Таким образом, для того, чтобы доказать протекание фотокаталитического процесса по механизму Или-Ридела, необходимо построить зависимость логарифма наблюдаемой скорости r от логарифма концентрации либо парциального давления второго компонента. В том случае, если в достаточно широком диапазоне значений наклон будет постоянным и равным единице, данный механизм можно считать подтверждённым. [197]

В настоящее время механизм Или-Ридела для фотокаталитических реакций в жидкости считается не реализуемым на практике [197], но тем не менее он упоминается во многих работах. Так, следует отметить работы [190; 198], в которой механизмом Или-Ридела описывается кинетика полуреакции окисления адсорбированной молекулы фотогенерированной дыркой, и даже работу [199], в которой в качестве второго (несорбирующегося) ”реагента” фактически используется поток света без оговорок, сделанных в работе [198].

Отличие от прямого разложения органических молекул, непрямым подразумевает образование промежуточных интермедиатов — $O_2^{\bullet-}$ и OH^{\bullet} -радикалов, которые затем окисляют органические молекулы.

В работе [200] было убедительно показано с использованием изотопно-чистого кислорода, что растворённый кислород практически не принимает участия в образовании OH^{\bullet} -радикалов.

В работе [96] методом ЭПР были подробно исследованы механизмы формирования OH^{\bullet} -радикалов на поверхности TiO_2 под освещением в аэробных и анаэробных условиях. Для того, чтобы минимизировать интенсивность сигнала от воды, происходящие процессы исследовали в

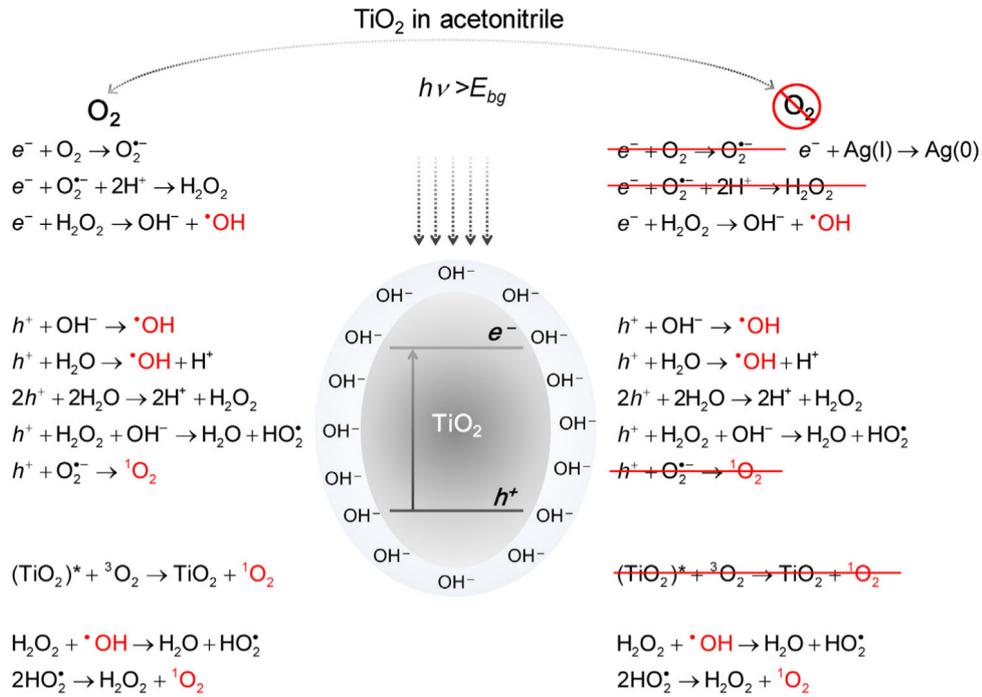


Рисунок 1.32 — Схема процессов, приводящих к образованию OH^{\bullet} -радикалов в аэробных и анаэробных фотокаталитических процессах [96].

среде ацетонитрила, используя серебро в качестве акцептора электронов в случае анаэробных процессов. Происходящие в этих условиях процессы изображены на рис. 1.32.

Следует особенно отметить процесс восстановления растворённого кислорода:



образование OH^{\bullet} -радикалов из OH^- -групп:



и молекул воды:



а также не отмеченный на схеме процесс рекомбинации OH^{\bullet} -радикалов [197]:



Необходимо отметить, что гидроксил-радикалы обладают очень высоким окислительным потенциалом (Стандартный потенциал $E_{OH^{\bullet}/H_2O}^0 = 2.8V$ [201]), поэтому с их помощью возможно полное окисление многих ароматических соединений.

И, наконец, необходимо ещё раз подчеркнуть, что процессы, связанные с восстановлением растворённого кислорода (1.20) происходят как в случае прямого, так и в случае непрямого

механизма фоторазложения.

1.4.2 Теоретические и инструментальные основы измерения ФКА

Фотокаталитическую активность в растворах исследуют, измеряя зависимость концентрации фоторазлагаемого вещества от времени. Чаще всего в качестве модельного разлагаемого вещества используется какой-либо краситель, концентрацию которого измеряют фотометрическими методами: спектроскопией оптического поглощения [82; 188] или, в более редких случаях, с использованием флуоресцентной спектроскопии [195; 202]. Фотометрические методы, основанные на использовании модельных красителей, обладают рядом известных недостатков, таких, как обесцвечивание раствора непосредственно под воздействием ультрафиолетового излучения, возможные реакции красителя, происходящие без потери окраски и побочные процессы, связанные с последующими этапами минерализации продуктов реакции [188]. При этом из-за простоты реализации и подробного описания в литературе они успешно используются для относительно быстрой оценки применимости препаратов в качестве фотокатализаторов в данных условиях и позволяют провести полуколичественное сравнение их ФКА.

В качестве более важных с практической точки зрения объектов для изучения ФКА используются непосредственно те соединения, утилизация которых методом фотокаталитического разложения в водных растворах представляется целесообразной в промышленном масштабе. Такими веществами могут быть как фенол [10; 11; 198] и его производные, так и хлорорганические соединения [203; 204], утилизация которых путём простого сжигания экологически небезопасна либо коммерчески невыгодна [15].

Для изучения фоторазложения перечисленных препаратов фотометрические методы применяются реже, так как необходимо провести не только измерение скорости определённой стадии разложения, но и доказать полноту протекания реакции минерализации. Кроме того, для последующего масштабирования этих процессов необходимо также учитывать состав промежуточных и побочных продуктов. По этой причине в таких работах часто применяется хроматография с масс-спектрометрией [18; 192; 204]. Этот метод также применяется для детального исследования механизмов фотокатализа, в частности, для изучения роли OH^\bullet -радикалов в данных процессах.

Кроме того, как в качестве самостоятельного метода измерения концентрации, так и в качестве полезного дополнения к фотометрическим, применяют анализ общего содержания органического углерода в растворе (ТОС). [197; 205] В некоторых работах его также дополняют анализом общего содержания азота в растворе, что немаловажно для подтверждения фоторазложения азотсодержащих соединений. Данный комплекс методов позволяет прямым образом доказать, что в ходе реакции происходит не только обесцвечивание, но и окончательная минерализация исследуемого соединения. Следует отметить, что не все соединения могут быть проанализированы таким образом: упомянутая выше циануровая кислота (рис. 1.2) может быть устойчива к окислению в используемой установке. [197]

Ещё одним полезным, но более сложно измеряемым аналитическим сигналом является состав газовой фазы над раствором. Действительно, измеряя количество потребляемого в ходе реакции O_2 , либо образующихся продуктов также можно анализировать кинетику минерализации исследуемого вещества в заданных условиях. В частности, относительно просто реализуется измерение количества образующегося CO_2 [204; 206].

Итак, существует множество методов измерения фотокаталитической активности, обладающих своими преимуществами и недостатками. Оптимальным методом для быстрого полуколичественного сравнения ФКА ряда препаратов считается измерение скорости обесцвечивания модельного красителя.

1.4.3 Измерение ФКА по скорости фотообесцвечивания.

В данном методе используются вещества, имеющие характерный пик поглощения в видимой области. Так как измерения ФКА этим методом чаще всего производят в области низких концентраций красителя для того, чтобы выполнялось приближение 1.17, зависимость их концентрации от времени может быть измерена через оптическое поглощение, так как эти величины связаны по закону Бугера-Ламберта-Бэра:

$$A = \log \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot l, \quad (1.24)$$

где A — поглощение, $I(\lambda)$ и $I_0(\lambda)$ — интенсивность прошедшего и падающего пучка света с длиной волны λ , $\varepsilon(\lambda)$ — коэффициент экстинкции, зависящий от длины волны, — концентрация реагента, а l — длина оптического пути.

Для применения красителя в качестве модельного, необходимо, в частности, чтобы оптический спектр поглощения продуктов разложения заметно отличался от спектра поглощения, характерного для исходного вещества. Кроме того, для оценки скорости фотодегградации по измеряемой скорости обесцвечивания красителя необходимо, чтобы обесцвечивание происходило преимущественно в первой стадии разложения, а активные формы (R^+ и R^*) отличались низкой стабильностью. Широко известный модельный краситель метиленовый синий ($C_{16}H_{18}ClN_3S$, рис. 1.33), применяемый в ряде работ и рекомендованный в стандарте ISO 10678:2010 [207] для измерения фотокаталитической активности, может также в течение нескольких первых стадий разлагаться без обесцвечивания по механизму N-деметилирования [208]. Такой механизм фотодегградации возможен и для метилового оранжевого (МО, $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$, рис. 1.34) [209]. Как показано в работе [208], процессы N-деметилирования и фотообесцвечивания являются конкурирующими.

Альтернативой может быть использование метилвиологена (паракват, $C_{12}H_{14}N_2Cl_2$ рис. 1.35), который применяется в качестве акцептора электронов [117] и меняет окраску при восстановлении [212; 213].

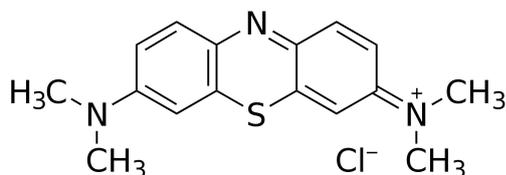


Рисунок 1.33 — Структурная формула красителя метиленового синего, [210]

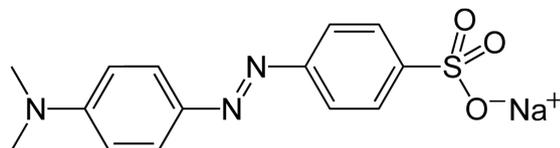


Рисунок 1.34 — Структурная формула диазокрасителя метилового оранжевого [211]

Тем не менее, в связи с доступностью метилового оранжевого и хорошей изученностью кинетики его разложения [82;188], в том числе и с использованием жидкостной хроматографии продуктов реакции с масс-спектрометрией [209;215], он широко применяется для измерения ФКА.

1.4.4 Факторы, влияющие на измеряемую фотокаталитическую активность

Во время измерения ФКА значительную роль играет целый ряд параметров, зависящих в первую очередь от методики измерения и практически не зависящих от исследуемого образца. По этой причине для корректного измерения фотокаталитической активности важно проводить измерения в одинаковых условиях, так как даже небольшие изменения состава раствора могут привести к:

- отравлению катализатора,
- ингибированию образования OH^\bullet -радикалов,
- смещению положения пика красителя при изменении pH, и, соответственно, к изменению коэффициента экстинкции.

Малые изменения геометрии реактора также могут привести к искажению результата за счёт изменения освещённости реакционной смеси. Следовательно, необходимо зафиксировать как можно большее число параметров, например, используя буферные растворы и специальную геометрию реактора, либо минимизировать их влияние, выбрав подходящие условия измерения.

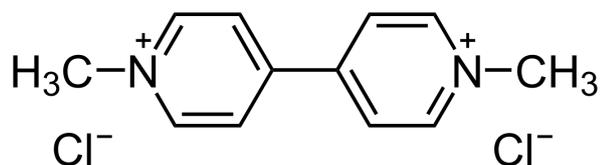


Рисунок 1.35 — Структурная формула метилвиологена (параквата), [214]

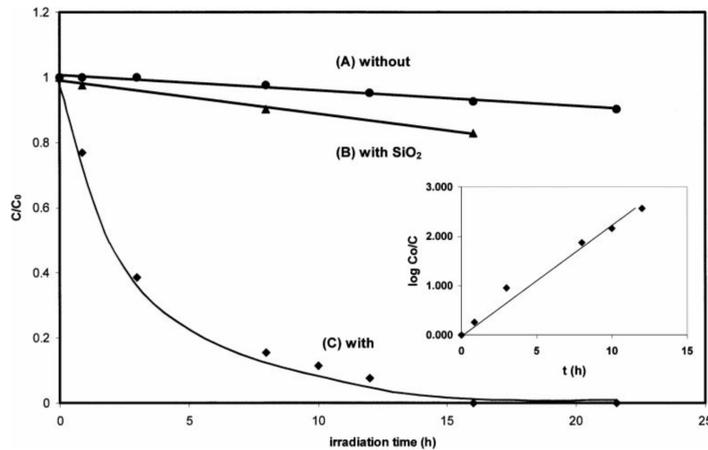


Рисунок 1.36 — Кривые фотообесцвечивания красителя индигокармина ($C_0 = 61 \mu\text{моль/л}$) видимым светом: а) без добавления катализатора, б) с добавлением SiO_2 , в) в присутствии TiO_2 P25 Degussa. [216].

В первую очередь следует определить оптимальный диапазон концентраций красителя и катализатора. Руководствуясь соображениями о необходимости низкой концентрации реагента 1.17 и ограничениями аналитической части установки на минимальную определяемую концентрацию, мы можем рассчитать рабочий диапазон концентраций фоторазлагаемого красителя. Дальнейшее повышение концентрации вначале приведёт к повышению наблюдаемой скорости реакции согласно выражениям 1.16 и 1.17, а впоследствии — к выходу на плато 1.18 и даже к снижению из-за понижения интенсивности освещения, приходящейся непосредственно на фотокатализатор, за счёт оптического поглощения красителем [189].

При этом существует ещё одно ограничение на нижнюю границу концентрации фоторазлагаемого вещества, которое можно определить исходя из сорбционных свойств катализатора. Действительно, если количество красителя сопоставимо с количеством адсорбционных центров, которое можно оценить как:

$$n = N_{OH} \cdot m \cdot S_{уд} = 5 \cdot 10^{18} \cdot 1 \text{ г} \cdot 50 \text{ м}^2/\text{г} = 4.2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}, \quad (1.25)$$

то наблюдаемые процессы по своей природе могут не являться каталитическими. [197] Очень наглядно это было продемонстрировано на примере фотообесцвечивания малых концентраций красителя индигокармина [216]: несмотря на то, что обесцвечивание происходит только при освещении и только в присутствии TiO_2 (см. рис. 1.36), оно происходит из-за переноса электронов с фотовозбуждённого адсорбированного красителя на TiO_2 . Повышение концентрации красителя всего в 2.5 раза — что было достаточно для превышения стехиометрии по количеству активных центров — привело к тому, что полное фотообесцвечивание в аналогичных условиях не наступало даже при существенно более длительном освещении.

Требуемое количество катализатора для получения наиболее удобной для анализа суспензии определить сложнее. При увеличении массы катализатора пропорционально увеличивается и количество доступных активных центров на поверхности катализатора. Наблюдаемая скорость

реакции r при этом пропорционально возрастает за счёт изменения величины θ (см. выражение 1.14). При этом в какой-то момент количество катализатора будет настолько велико, что весь доступный поток света будет им поглощаться, и скорость реакции перестанет зависеть от массы катализатора [197], см. рис. 1.37а. Для оценки влияния концентрации катализатора в суспензии на поглощённую интенсивность света (с поправками на рассеяние) можно воспользоваться калибровочными зависимостями из работы [217] либо результатами моделирования из [218].

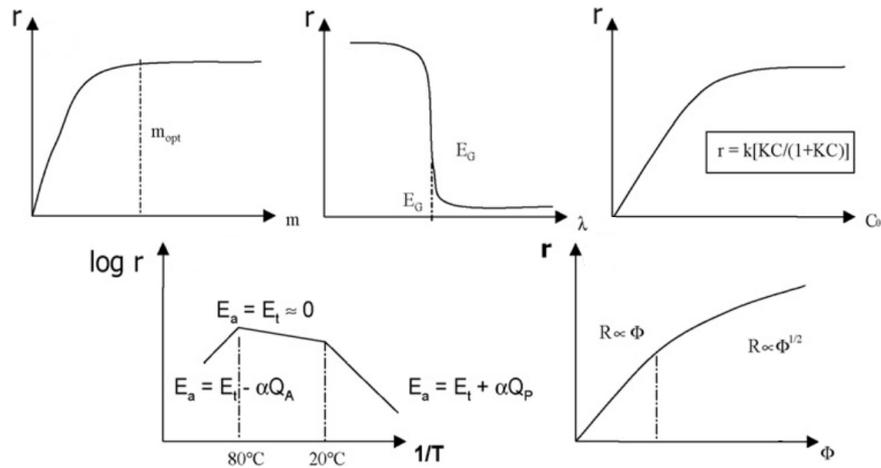


Рисунок 1.37 — Зависимость скорости фотокаталитической реакции от массы катализатора (а), длины волны падающего света (б), концентрации реагента (в), температуры (г) и интенсивности освещения (д) [197].

По этой причине желательно проводить измерения, направленные на полуколичественное сравнение ФКА в серии препаратов, при одинаковых концентрациях катализатора в суспензии, так как из-за возможной нелинейности эффекта нормировка на массу или удельную площадь поверхности препарата возможна только в относительно узком диапазоне концентраций.

Влияние температуры на протекание каталитических процессов велико, и фотокаталитические реакции не являются исключением. При этом зависимость наблюдаемой константы скорости первого порядка k от температуры можно описать в терминах энергии активации E_a по уравнению Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (1.26)$$

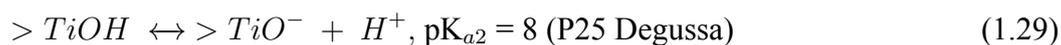
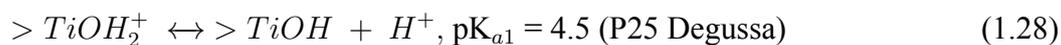
Но, даже в том случае, когда зависимость $\ln k$ от $1/T$ — константа, что для обсуждаемых процессов может наблюдаться при температурах, близких комнатной, изменение температуры меняет скорости реакций адсорбции и десорбции на поверхности катализатора, так как константа Ленгмюра изменяется следующим образом:

$$K = K_0 e^{-\frac{\Delta H}{RT}}, \quad (1.27)$$

, где ΔH — энтальпия адсорбции реагента.

При относительно низких температурах ($< 20^\circ\text{C}$) вклад энтальпии адсорбции реагента будет значителен, и, соответственно, наблюдаемая скорость реакции будет снижаться с понижением температуры за счёт ингибирования каталитических процессов продуктами реакции, не десорбирующимися с поверхности катализатора. При относительно высоких температурах значение константы K снижается и лимитирующей стадией становится процесс адсорбции реагента ($> 80^\circ\text{C}$), что также приводит к снижению наблюдаемой скорости реакции (см. рис. 1.37Г) [197; 219]. Из-за этого необходимо проводить исследования ФКА при термостатировании измерительной установки.

Кроме того, следует отметить существенное влияние ионов, присутствующих в растворе, на измеряемую ФКА. В первую очередь рассмотрим влияние величины рН. В обзоре [189] отмечается, что однозначно определить влияние рН крайне сложно из-за того, что оно связано с многочисленными процессами, происходящими как в растворе, так и на поверхности катализатора. В частности, на поверхности TiO_2 происходят следующие реакции [93]:



Химическое состояние красителя также меняется, при этом протонированная и депротонированная формы обладают, очевидно, разным зарядом. Кинетика сорбции ионов красителя с различным зарядом может существенно отличаться. Кроме того, так как OH^\bullet -радикалы формируются по реакциям 1.22, 1.21 из воды и OH^- -групп, при понижении рН вероятность их формирования снижается [220].

Как показано в работе [221], скорость фотокаталитического разложения органических веществ в водных суспензиях оксида титана увеличивается при уменьшении рН. Так, уменьшение рН с 10 до 3.5 способствует увеличению константы скорости разложения муравьиной кислоты с $8 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1}$ до $1.8 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1}$. Дальнейшее уменьшение рН приводит к резкому падению скорости реакции. В тексте работы эти эффекты объясняются протонированием поверхности диоксида титана, а затем переходом муравьиной кислоты в протонированную форму с соответствующим изменением электростатического взаимодействия между ней и TiO_2 . В работе [209] также наблюдали повышение наблюдаемой скорости обесцвечивания метилового оранжевого при уменьшении рН, максимальная ФКА при этом наблюдалась при рН = 2.

Важно отметить, что при использовании органических красителей в качестве фоторазлагаемого вещества возможно протекание восстановительного обесцвечивания по анаэробному механизму. Так как данный процесс не требует участия кислорода, наблюдаемая в этом случае скорость обесцвечивания по этому механизму может быть весьма высока. Согласно данным, полученным в работе [222], протекание реакции по данному механизму наиболее вероятно при рН менее 5.

Как уже отмечалось выше, фотокатализируемая реакция минерализации — это реакция между красителем и кислородом (1.12). Поэтому, несмотря на то, что в большинстве случаев вли-

яние концентрации растворённого кислорода считают малым по сравнению с кинетикой сорбции молекул красителя и с образованием OH^\bullet -радикалов, в ряде случаев оно играет решающее значение. При этом, так как кислород не только восстанавливается на поверхности TiO_2 , но и реагирует с промежуточными продуктами минерализации в растворе [223], его влияние может описываться относительно сложной зависимостью.

Более того, при высоких скоростях фотообесцвечивания может оказаться, что наблюдаемая скорость реакции существенно выше, чем скорость растворения кислорода воздуха в исследуемой суспензии. По ряду причин изучать влияние концентрации растворённого кислорода на скорость реакции достаточно сложно, но тем не менее, существует несколько относительно простых подходов. В частности, для определения механизма фотокаталитические реакции проводятся и в анаэробных условиях и в условиях с различной концентрацией кислорода в газовой смеси. Важно отметить, что восстановительное обесцвечивание является обратимым как для метиленового синего [224], так и для метилового оранжевого [222].

Дополнительные к фотометрическим методы анализа — измерение общего содержания органического углерода в растворе или состава газа над реакционной смесью позволяет соотнести скорость окисления красителя со скоростью его фотообесцвечивания, и, таким образом, избежать ошибочных интерпретаций.

Необходимо отметить, что при изменении pH в раствор кроме H^+ и OH^- вносятся примесные ионы, от Na^+ и Cl^- , до более сложных минеральных и даже органических, в зависимости от используемой щёлочи, кислоты либо буферного раствора. В ряде работ показано, что присутствие различных неорганических веществ может оказывать существенное влияние на скорость и эффективность фотокаталитических процессов.

Анионы (Cl^- , ClO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^-) уменьшают скорость окисления органических веществ, во-первых, блокируя активные центры на поверхности TiO_2 , и, во-вторых, конкурируя с радикалами в процессах фотоокисления. В работе [193] подробно анализировали и сопоставляли влияние различных анионов в концентрациях 0.01-0.1 моль/л на ФКА TiO_2 . Было, в частности, показано, что присутствие хлоридов существенно снижает ФКА, в то время как перхлораты и нитраты, которые также должны конкурировать за активные центры, на ФКА оказывает очень слабое влияние в том же диапазоне концентраций (снижение ФКА в пределах погрешности измерений). Авторы связывают полученный результат с более высокой вероятностью образования радикалов в случае хлорид-ионов.

Сульфаты и фосфаты существенно снижают ФКА диоксида титана даже в относительно малых концентрациях (менее 0.01 моль/л), при дальнейшем повышении концентрации ФКА слабо снижается. Этот эффект может объясняться эффективной сорбцией данных ионов на поверхности TiO_2 , и, как следствие, резким изменением его ζ -потенциала [225], что приводит к изменению кинетики сорбции фоторазлагаемых веществ. Авторы работы [193] подчёркивают, что для восстановления каталитических свойств после обработки сульфатами промывание водой либо разбавленными кислотами неэффективно и требуется обработка щёлочью либо раствором соды (NaHCO_3). Необходимость промывания щёлочью для удаления фосфат-ионов также отмечается и в работе [226].

Следует отметить, что, хотя присутствие фосфат-ионов даже в концентрации 1 мМ снижает скорость фотоокисления ряда органических веществ в присутствии TiO_2 , для некоторых процессов ФКА повышается [225; 227]. Таким образом, влияние фосфат-ионов на скорость фотокатализируемой реакции существенно зависит от её механизма. Эти эффекты необходимо учитывать при выборе буферного раствора для измерения ФКА.

Катионы металлов могут влиять на скорость фотокаталитических процессов как положительно, так и отрицательно. Данный эффект сильно зависит от природы иона и его концентрации. Ионы металлов способны увеличивать скорость фотокатализа, в частности, за счёт разложения пероксида водорода с образованием OH^* -радикалов по механизму Фентона. [228; 229] Снижение скорости реакции может происходить за счёт короткоциклических реакции без образования OH^* -радикалов, поглощения УФ-излучения ионами металла и осаждения на поверхности фотокатализатора нерастворимых гидроксидов и солей.

Наконец, рассмотрим влияние интенсивности освещения на фотокаталитические процессы. Согласно [219], влияние освещения практически не зависит от типа реактора и определяется прямой пропорциональностью между потоком света Φ и наблюдаемой скоростью реакции. При высоких значениях Φ (более 250 Вт/м^2 , [219]) тип зависимости меняется и r становится пропорционально $\Phi^{1/2}$ (рис. 1.37е). Согласно [14], при ещё более высоких значениях Φ скорость реакции перестаёт зависеть от потока света вследствие ограничений на скорость массопереноса.

Подробно связь освещённости со скоростью фотокаталитической реакции с точки зрения химической кинетики обсуждается в работах [190; 198]. При этом общие рассуждения о связи скорости фотокаталитических реакций с интенсивностью освещения, изложенные в данных работах, представляются сомнительными, так как для доказательства своей гипотезы авторы использовали очень широкий диапазон интенсивности освещения, не учитывая при этом нагрев катализатора, нелинейно меняющийся выход фотогенерации неравновесных носителей заряда в полупроводнике и собственное фоторазложение красителя.

Таким образом, на измеряемую фотокаталитическую активность порошков TiO_2 оказывает влияние значительное количество факторов.

1.4.5 Различные фотокаталитические реакторы

Фотокаталитические процессы осуществляют в двух основных вариантах: в первом случае препарат закреплён на носитель, рабочая смесь при этом прокачивается вдоль поверхности носителя, а во втором катализатор равномерно диспергирован в растворе. Реакторы первого типа наиболее часто применяются для фотокатализа в газовых средах, но иногда также используются и для работы с жидкостями, так как катализатор, зафиксированный на поверхности, обладает большим технологическим потенциалом. Примеры таких реакторов приведены на рис. 1.38.

Реакторы второго типа фактически являются различными вариациями цилиндрической ёмкости с суспензией, облучаемой ультрафиолетом. Пример такого реактора с рядом дополни-

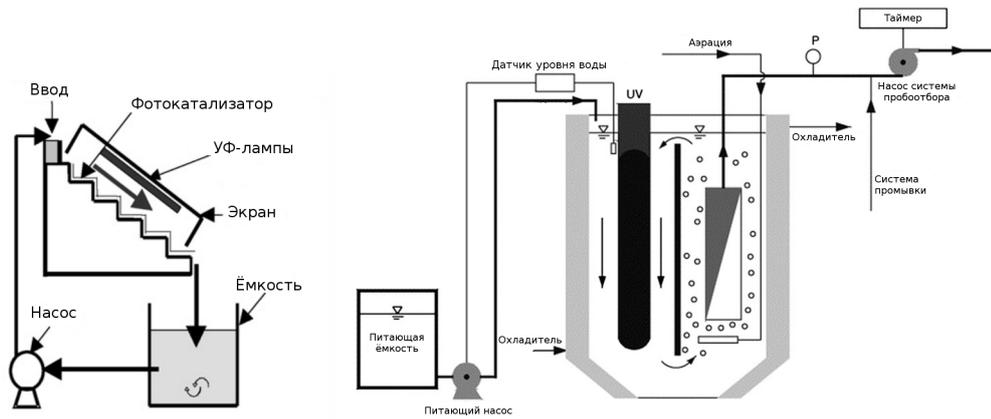


Рисунок 1.38 — Фотокаталитические реакторы для измерения свойств плёнок катализатора:
(а) — проточный [190], и (б) — погружной [230]

тельных усовершенствований для термостатирования, перемешивания и анализа приведён на рис. 1.39а

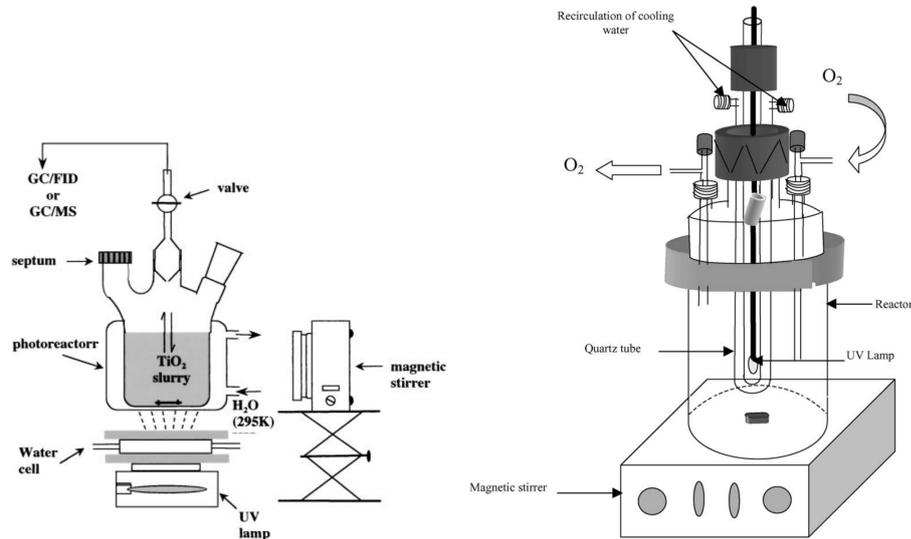


Рисунок 1.39 — Фотокаталитические реакторы — (а) цилиндрическая ёмкость, освещаемая сбоку [216], и (б) реактор с аксиальной симметрией [186]

Такое разделение на типы реакторов довольно условно, так как можно проводить измерения ФКА катализаторов на подложках и с использованием реакторов второго типа (см. рис. 1.38б), но фактически ситуации суспензии и плёнки сильно отличаются, и это следует учитывать при проведении экспериментов.

Для повышения равномерности освещения суспензии применяются реакторы с аксиальной симметрией системы освещения (см. рис. 1.39б). Действительно, даже при небольших поворотах лампы или малых смещениях кюветы в ходе работы с установками, аналогичными изображённой на рис. 1.39а, происходит существенное изменение освещённости реакционной смеси, что негативно сказывается на воспроизводимости измерений ФКА. Кроме того, для этого возможно применять проточное прокачивание суспензии через освещаемую зону реактора (см. рис. 1.40).

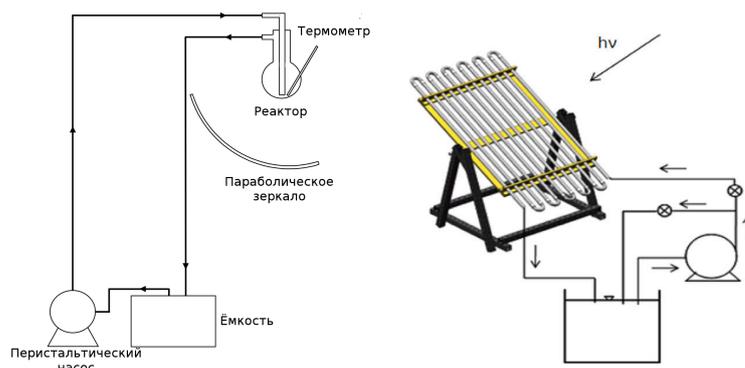


Рисунок 1.40 — Проточные реакторы — (а) [208], (б) [22]

Существует также ряд более сложных проточных реакторов, в которых освещается только часть суспензии, текущая тонким слоем вдоль источника света (falling-film reactor). Прокачивание суспензии при этом может осуществляться как с помощью насосов, так и с помощью турбулентных потоков самой суспензии, возникающих в ходе перемешивания. Для моделирования процессов, происходящих в реакторах разной геометрии, разработаны различные математические модели [218; 231; 232], особенно полезные при разработке полупромышленных установок [15].

1.5 Выводы из обзора литературы

Несмотря на то, что диоксид титана является хорошо изученным материалом, по ряду вопросов в литературе так и не сформулировано единого мнения. Один из таких вопросов связан с определением закономерностей в фазовых превращениях препаратов, в частности, из-за влияния скорости нагрева и размеров кристаллитов на состав конечного продукта. В настоящее время не установлено однозначной количественной зависимости между режимом обработки и конечным фазовым составом. Фактически, в зависимости от предыстории обработки диоксида титана, материал характеризуется индивидуальными параметрами фазовых переходов. При этом, далеко не все исследователи учитывают неполную кристаллизацию в процессе обработки. Как следствие, в научной литературе при изучении фотокаталитической активности препаратов TiO_2 , полученных различными методами и характеризующихся близким или идентичным содержанием кристаллических фаз, зачастую не изучаются причины возможного различия фотокаталитической активности частично кристаллизованных препаратов диоксида титана. Исследования влияния рентгеноаморфных фаз на фотокаталитическую активность описаны в ряде работ для случая аддитивных смесей. В этих работах показано негативное влияние аморфного гидратированного диоксида титана на ФКА анатаза. Однако при этом отсутствуют работы, которые были бы направлены на выяснение причин различия ФКА препаратов TiO_2 , синтезированных в различных условиях, и обладающих, в частности, низкой ФКА при высоких значениях удельной площади поверхности, либо обладающих рекордными значениями ФКА, при относительно низких значениях удельной площади поверхности. По этой причине вопросы о влиянии рентгеноаморфных фаз на фотока-

талитическую активность диоксида титана актуальны и требуют дополнительного исследования. Методики, предложенные для удаления фаз, негативно влияющих на ФКА, будут являться ценным и практически значимым инструментом для повышения фотокаталитической активности материалов на основе диоксида титана.

Вторая не решенная проблема связана с возможными путями повышения фотокаталитической активности диоксида титана путём его модификации металлическими и полупроводниковыми наночастицами. Известно большое число работ по модификации диоксида титана наночастицами металлов, проявляющих эффекты, связанные с поверхностным плазмонным резонансом. Эти эффекты могут способствовать более эффективному поглощению излучения наноккомпозитом металл/ TiO_2 , что, теоретически, за счет переноса энергии и носителей заряда на границе металл- TiO_2 , может приводить к повышению ФКА препаратов при воздействии УФ-излучения и к появлению ФКА препаратов при воздействии излучения видимой области спектра. Такая возможность в ряде работ реализована на практике, но при этом исследователями не проведено сравнение свойств наноккомпозитов диоксида титана и металлов с различной работой выхода (например, Au и Ag), полученных различными методами. В ряде случаев, это не позволяет объяснить отсутствие или наличие положительного эффекта модификации диоксида титана металлическими наночастицами. По этой причине в работе целесообразно уделить внимание сравнению свойств наноккомпозитов Au/ TiO_2 и Ag/ TiO_2 , полученных различными способами. Следует отметить, что корректное сравнение влияния модификации металлами возможно только для случая диоксида титана с известной долей рентгеноаморфных фаз.

Вопросу повышения ФКА диоксида титана путём модификации его полупроводниками также посвящено большое количество работ. Наиболее подробно исследованы свойства наноккомпозитов CdS/ TiO_2 , но практическая значимость таких исследований остаётся под вопросом. Очень небольшая часть работ посвящена исследованию ФКА наноккомпозитов CuO/ TiO_2 . В этих работах упоминается заметное повышение ФКА в препаратов, а также наличие максимума на зависимости ФКА от доли внесённого оксида меди. При этом оптимальная концентрация вносимого CuO, приводимая в этих работах, заметно отличается, что вызывает ряд вопросов и свидетельствует о недостаточной изученности данной системы. Исследования по данному вопросу также являются актуальными и практически значимыми. С фундаментальной точки зрения интересным представляется сравнение свойств диоксида титана, модифицированного полупроводниками с различным относительным расположением валентной зоны и зоны проводимости. При этом может быть реализован перенос носителей заряда, положительно влияющий на время жизни фотогенерированных носителей заряда и, соответственно, на величину ФКА. По результатам сравнения опубликованных данных о строении зонных структур возможных полупроводников-модификаторов, был выбран оксид вольфрама (VI). В работах, посвящённых синтезу наноккомпозитов WO_3/TiO_2 и исследованию их фотокаталитических свойств на зависимостях ФКА от доли вносимого WO_3 также наблюдается максимум, но, в отличие от случая CuO, его положение хорошо воспроизводится в различных работах. При этом необходимо отметить, что в работах по этой тематике, во-первых, зачастую не дифференцируют фазы WO_3 и $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а во-вторых, не проводят сравнение свойств наноккомпозитов с различной морфологией WO_3 . Как и в случае наноккомпозитов металл/ TiO_2 , в

случае нанокompозитов полупроводник/ TiO_2 целесообразно сравнивать свойства для диоксида титана с известной долей рентгеноаморфных фаз.

Отдельно следует рассматривать вопрос о выборе системы, в которой будет проводиться сравнение ФКА, а также о воспроизводимости результатов таких исследований в зависимости от различных внешних условий. Одной из наиболее изученных систем, применяемых для измерения ФКА, является процесс фотообесцвечивания метилового оранжевого в водной суспензии диоксида титана. Так как влияние внешних воздействий на этот процесс хорошо изучен, именно его целесообразно выбрать для сравнения свойств фотокатализаторов на основе диоксида титана.

Таким образом, актуальным и интересным как с теоретической, так и с практической точки зрения является исследование, направленное на разработку методик по увеличению фотокаталитической активности материалов на основе диоксида титана путем удаления фаз, негативно влияющих на ФКА, путем модифицирования диоксида титана наночастицами золота и серебра, и путем модификации диоксида титана наночастицами полупроводников WO_3 и CuO .

2. Методы синтеза катализаторов

2.1 Используемые реактивы и материалы

В работе использовались коммерческие препараты диоксида титана, препараты, синтезированные ранее, а также часть препаратов была получена непосредственно в ходе выполнения работы.

Коммерческие препараты TiO_2 , использовавшиеся для исследования и дальнейшей обработки: Evonik (ранее Degussa) Aeroxide[®] P25 и Hombikat UV100. Препарат аморфного диоксида титана был синтезирован ранее по методике, описанной в работе [233].

Для синтеза мезопористого TiO_2 использовались: тетрабутилат титана $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ (97%, Aldrich 244112), Pluronic P123 (молярная масса 5800 г/моль, Aldrich 435465), NH_4F , фиксагалы для приготовления 1 М раствора HCl (Aldrich 38282), и деионизованная вода (Milli-Q, Millipore). Для синтеза мезопористого SiO_2 , использовавшегося в качестве образца сравнения, использовали также тетраэтоксисилан.

Для обработки части препаратов использовалась концентрированная азотная кислота, дистиллированная в установке *DistillAcidTM* (Berghof, Германия). Для измерений ФКА использовался фосфатный буферный раствор (pH 6.9). Для измерений доли рентгеноаморфной фазы использовался измельченный поликристаллический кремний с размером частиц менее 50 $\mu\text{м}$.

2.2 Синтез мезопористого TiO_2

Мезопористый диоксид титана был синтезирован темплатным методом. Для этого был приготовлен водный раствор неионного ПАВ Pluronic P123 (триблоксополимера полиэтилена-полипропилена), который добавлением раствора HCl доведён до pH 2. Затем в этот раствор для увеличения эффективности поликонденсации [234] добавили 1 мол. % NH_4F . Затем при охлаждении до 0°C и постоянном перемешивании проводили гидролиз бутилата титана. Добавление бутилата титана приводило к образованию белой суспензии, которую трижды обрабатывали ультразвуком с интервалом в 30 мин, затем при комнатной температуре выдерживали 72 часа. Полученную суспензию центрифугировали, промывали дистиллированной водой до установления нейтрального pH и спиртом для максимального удаления ПАВ, и высушивали на воздухе. Для удаления остатков ПАВ полученный препарат был отожжён в токе воздуха в течение 3 ч при температуре 350°C.

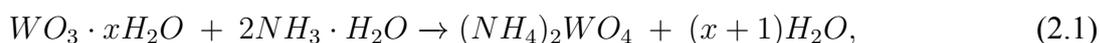
По аналогичной методике, но с использованием тетраэтоксисилана и без охлаждения был синтезирован мезопористый SiO_2 .

2.3 Синтез нанокompозитов CuO/TiO₂

Для получения образцов диоксида титана, покрытых наночастицами оксида меди (II), была использована методика импрегнации (пропитки) как коммерчески доступного препарата TiO₂ (P25 Degussa), так и предварительно синтезированного мезопористого оксида титана солями Cu²⁺ с последующим термическим разложением. В качестве легко разлагаемых прекурсоров были выбраны нитрат и формиат меди. Осаждение проводили следующим образом: в растворы нитрата и формиата меди добавляли порошок диоксида титана в соотношении 1 г на 2 мл. Полученную суспензию интенсивно перемешивали в течение 20 мин, после чего её центрифугировали, раствор декантировали, полученный осадок промывали водой, и повторно центрифугировали при тех же условиях. После этого диоксид титана снова переводили в суспензию и замораживали в жидком азоте для проведения сублимационной сушки. Высушенные образцы отжигали в муфельной печи в течение 2 ч при температуре 550°C на воздухе для образования оксида меди (II).

2.4 Синтез нанокompозитов WO₃/TiO₂

Для получения наночастиц TiO₂, модифицированных нанесением WO₃, использовали методику осаждения оксида вольфрама на поверхности частиц TiO₂ из раствора. Были взяты навески вольфрамата натрия массой, рассчитанной для приготовления образцов, содержащих 1, 5, 10 и 15 мол. % WO₃ соответственно. Гидролизом вольфрамата натрия в соляной кислоте из каждой навески получили свежий осадок вольфрамовой кислоты WO₃·xH₂O, который затем был центрифугирован и промыт несколько раз. Полученные осадки вольфрамовой кислоты были растворены в концентрированном аммиаке. В полученный аммиачный раствор добавили 1 г порошка диоксида титана и интенсивно перемешивали полученную суспензию в течение 20 мин. Затем суспензию доводили до pH 2 добавлением соляной кислоты для осаждения вольфрамовой кислоты на поверхность диоксида титана.



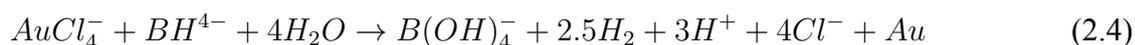
Суспензию центрифугировали, промывали, замораживали в жидком азоте и подвергали сублимационной сушке. Для изучения собственной фотокаталитической активности нанокристаллического оксида вольфрама, получаемого в ходе модификации TiO₂, синтезировали образец сравнения путем нанесения WO₃ на нейтральную мезопористую матрицу SiO₂ по аналогичной методике, из расчета на содержание WO₃ в 5 мол. %.

Для получения оксида вольфрама, равномерно распределённого по поверхности TiO_2 , был проведён синтез с пропиткой метавольфраматом аммония $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich). Были взяты навески метавольфрамата аммония массой 11, 23, 46 мг для приготовления образцов, содержащих 4, 8 и 15 массовых % WO_3 соответственно. К 0.25 г диоксида титана P25 Degussa добавили нужное количество метавольфрамата аммония и 40 мл дистиллированной воды. Затем проводили обработку ультразвуком для образования однородной суспензии и приливали 30 мл воды. После этого для более полного растворения метавольфрамата аммония путем добавления концентрированного водного раствора аммиака реакцию доводили до $\text{pH}=11$. После этого для более равномерной пропитки носителя вольфрамсодержащим раствором, суспензию вакуумировали на водоструйном насосе до прекращения выделения газа. Полученную суспензию замораживали жидким азотом и подвергали сублимационной сушке в сублиматоре Labconco Freezone при температуре -32°C .

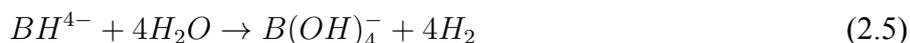
2.5 Синтез нанокompозитов с благородными металлами

2.5.1 Восстановление боргидридом натрия

Синтез металлических наночастиц с использованием боргидрида натрия в качестве восстановителя производили в водной среде по следующей методике. Навеску препарата диоксида титана массой 100 мг диспергировали в 200 мл дистиллированной воды при помощи ультразвуковой ванны Fisher Scientific FB51050 в течение 15 мин. К полученной суспензии добавляли раствор нитрата серебра в случае синтеза серебряных наночастиц либо раствор HAuCl_4 в случае золотых наночастиц из расчета содержания металла в конечном композите 5% при максимальной степени осаждения. После этого реакцию смесь выдерживали в течение 30 мин, затем при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке добавляли свежеприготовленный раствор боргидрида натрия с количеством боргидрида, эквивалентным содержанию металла в реакционной смеси. При этом в реакционной смеси происходили реакции восстановления металлов:



Кроме того, могла происходить также побочная реакция гидролиза боргидрида:



По завершении реакции смесь центрифугировали и трижды промывали дистиллированной водой. Полученный после центрифугирования осадок суспензировали в 20-30 мл дистиллированной воды, замораживали жидким азотом и подвергали сублимационной сушке в сублиматоре

Labconco Freezone при температуре -32°C .

2.5.2 Восстановление цитратом натрия

Синтез металлических наночастиц с использованием цитрата натрия производили по схожей методике. Реакцию проводили при 90°C в течение 1 ч в случае роста наночастиц золота и в течение 6 ч в случае наночастиц серебра. Из-за малой скорости реакции в случае стехиометрического соотношения реагентов концентрация цитрат ионов в реакционной смеси была в 8 раз больше концентрации прекурсора металла. Реакции получения металлических наночастиц:



2.5.3 Пропитка предварительно синтезированными наночастицами

Синтез наночастиц металлов для пропитки проводился цитратным методом. К суспензии наночастиц добавляли навеску TiO_2 из расчёта 5% содержания металла в композите, после чего перемешивали в течение 15 мин, замораживали жидким азотом и подвергали сублимационной сушке в сублиматоре Labconco Freezone при температуре -32°C .

2.5.4 Осаждение наночастиц под воздействием УФ-излучения

Рост металлических наночастиц с использованием электромагнитного излучения ультрафиолетового диапазона производили следующим образом. Навеску препарата диоксида титана P25 Degussa массой 50 мг диспергировали в 200 мл дистиллированной воды. К полученной суспензии добавляли раствор нитрата серебра в случае получения серебряных наночастиц либо раствор HAuCl_4 в случае золотых наночастиц из расчета содержания металла в конечном композите 5% при максимальной степени осаждения. Реакционную смесь при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке облучали излучением УФ-диапазона с использованием лампы MADIX Y1207 (потребляемая мощность 20 Вт) в течение 20 мин. в случае роста наночастиц серебра и в течение 3 часов в случае роста наночастиц золота. После этого реакционную смесь центрифугировали и промывали дистиллированной водой. Полученный после центрифугирования осадок суспензировали в 20-30 мл дистиллированной воды, замораживали жидким азотом и подвергали сублимационной сушке в сублиматоре Labconco Freezone при температуре -32°C .

3. Методы анализа полученных препаратов

3.1 Рентгенофазовый анализ

3.1.1 Описание эксперимента

Исследование образцов методом рентгеновской дифракции проводили на дифрактометре с вращающимся анодом Rigaku D/MAX 2500 (Rigaku, Япония) в режиме отражения (геометрия Брегга-Брентано) с использованием излучения CuK_{α} и изогнутого графитового монохроматора, ориентированного плоскостью $[0\ 0\ 2]$ и расположенного на отражённом пучке. Интенсивность измерялась сцинтилляционным детектором. Ширина падающего пучка регулировалась так, чтобы освещаемое пятно не выходило за пределы образца. Расходимость падающего пучка была ограничена щелью DS 0.5° , дифрагированного — щелью SC 0.5° , щелью Соллера 2.5° и приёмной щелью RS шириной 0.3 либо 0.15 мм. Юстировка оптической схемы прибора проводилась по стандартному образцу поликристаллического кремния. Рабочее ускоряющее напряжение устанавливалось равным 45 кВ, ток накала анода — 250 мА.

Для фазового анализа съёмка производилась в диапазоне углов $3 - 90^{\circ} 2\theta$ с шагом 0.02° и выдержкой от 1 до 20 секунд на точку. Для полнопрофильного анализа и расчёта доли аморфной фазы съёмка производилась в диапазоне $20 - 90^{\circ} 2\theta$ с шагом 0.01° и выдержкой не менее 2 секунд на точку. Для того, чтобы снизить интенсивность фона, для всех измерений использовались кюветы из монокристаллов кремния, ориентированные по направлению $[5\ 1\ 0]$.

Идентификацию присутствующих фаз проводили с использованием базы данных JCPDS PDF-2.

Для определения размера областей когерентного рассеяния (ОКР) был использован профильный анализ методом ле Бейля [235] в программе *JANA2006* [236]. Для обработки части дифрактограмм использовался также метод Ритвельда, в особенности необходимый для анализа примеси брукита в препаратах анатаза, так как интенсивные рефлексы анатаза, такие как $[1\ 0\ 1]$, $[1\ 0\ 3]$, $[0\ 0\ 4]$ и $[2\ 0\ 0]$, перекрываются с рефлексами брукита $[1\ 2\ 0]$, $[2\ 0\ 1]$, $[2\ 3\ 1]$ и т.д. Уточнение атомных позиций и их заселённостей не производилось. Профиль пиков описывался модифицированной функцией псевдоломента, позволяющей разделить экспериментальный вклад в уширение и вклад от образца, вызванный конечным размером частиц и микронапряжениями в них [237]:

Анизотропию пиков описывали по расходимости пучка [238], с использованием рекомендованного в руководстве к программе *JANA2006* уравнения $H/L = S/L$.

Расчет значения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) проводили по формуле из Лоренцовского вклада L_X по уравнению [237]:

$$\text{OKP}_{iso} = p_{\perp} = \frac{180 \cdot K \cdot \lambda}{\pi L_X}, \quad (3.1)$$

где K — константа Шеррера (принималась равной 0.9), λ — длина волны рентгеновского излучения ($CuK_{\alpha} = 0.154$ нм), L_X — лоренцовская компонента уширения пиков.

3.1.2 Измерение доли кристаллических фаз

Общее содержание рентгеноаморфной фазы в препаратах TiO_2 измеряли путём смешения кристаллического стандарта (кремния) и аморфного диоксида титана с последующим сравнением внесённой и наблюдаемой доли кристаллической фазы. Для понижения погрешности данного метода в каждый образец добавлялись разные количества стандарта. Затем все смеси исследовались методом РФА, измерялась интегральная интенсивность пиков по методу ле Бейля либо Ритвельда. После этого для каждой фазы A_i в смеси рассчитывали усреднённую интегральную интенсивность $\overline{I(A_i)}$ по нескольким интенсивным линиям $\langle hkl_i \rangle$ с нормировкой на теоретическую интенсивность как

$$\overline{I(A_i)} = \sum_{\langle hkl_i \rangle} \frac{I_{measured}(hkl_i)}{I_{teor}(hkl_i) \cdot N_i}, \quad (3.2)$$

где N_i — общее количество используемых интенсивных пиков фазы A_i . Оценка погрешности $\Delta \overline{I(A_i)}$ может быть проведена по отклонению $I_{\langle hkl_i \rangle}(A_i)$ от $\overline{I(A_i)}$:

$$\Delta \overline{I(A_i)} = \sqrt{\frac{1}{N_i \cdot (N_i - 1)} \cdot \sum_{\langle hkl_i \rangle} \left(\frac{I_{measured}(hkl_i)}{I_{teor}(hkl_i)} - \overline{I(A_i)} \right)^2} \quad (3.3)$$

Массовая доля кристаллической фазы $\omega_{XRD}(A_i)$ при этом может быть рассчитана с использованием корундовых чисел (Таблица 1) как

$$X_i = \frac{\overline{I(A_i)}}{RIR_i}, \quad \omega_{XRD}(A_i) = \frac{X_{A_i}}{\sum_j X_j} \cdot 100\% \quad (3.4)$$

Погрешность при этом будет выражаться как:

Таблица 1

Используемые карточки ICDD

Фаза	Корундовое число	№ карточки ICDD
Кремний	4.7 ± 0.2	27-1402, 75-0589
Анаказ	4.8 ± 0.5	71-1169, 78-2486, 84-1286
Брукит	1.6 ± 0.3	76-1934
Рутил	3.4 ± 0.2	21-1276, 72-1148, 73-1232

$$\Delta X_i = \sqrt{\frac{(\overline{\Delta I(A_i)})^2}{RIR_i^2} + \frac{(\Delta RIR_i)^2 \cdot (\overline{I(A_i)})^2}{RIR_i^4}}, \quad (3.5)$$

$$\Delta \omega_{XRD}(A_i) = \frac{\sqrt{\left(\sum_{j \neq A_i} X_j\right)^2 \cdot \Delta X_{A_i}^2 + \sum_{j \neq A_i} (X_{A_i}^2 \cdot \Delta X_j^2)}}{\left(\sum_j X_j\right)^2}, \quad (3.6)$$

где ΔRIR_i — оценка погрешности корундового числа фазы A_i . Её возможно либо рассчитывать как фиксированный процент от корундового числа RIR_i , либо оценивать по расхождениям RIR_i в различных карточках ICDD).

Аналогичные данные можно получить и методом Ритвельда, в этом случае отпадает необходимость использования корундовых чисел, но становится необходимо проводить уточнение структуры, координат и заселённостей атомов.

Следует ещё раз повторить, что $\omega_{XRD}(A_i)$, рассчитанная по формуле 3.4, соответствует массовой доле фазы A_i в кристаллической части препарата.

3.2 ИК-спектроскопия

Колебательные спектры ОН-групп были получены с использованием ИК-спектрометра с Фурье-преобразованием Perkin Elmer Spectrum One в режиме диффузного отражения с использованием Specac Selector. Разбавление образцов не производилось. Спектры записывались в диапазоне от 4000 до 1000 см^{-1} с усреднением 32 сканов и с разрешением 2.0 см^{-1} .

3.3 Термогравиметрия

Исследования препаратов методом термогравиметрии было выполнено с использованием синхронного термического анализатора STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия) с использованием

скорости нагрева 2 °С/мин до температуры 1000 °С в воздухе.

3.4 Растровая электронная микроскопия

Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ проводился на микроскопе Zeiss LEO Supra 50 VP (Zeiss, Германия), оснащённом безазотным энергодисперсионным спектрометром X-MAX 80 под управлением программного обеспечения INCA, (Oxford Inc., Великобритания). Анализ проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ, с использованием апертуры 30 мкм. Обработка полученных изображений производилась в свободном программном пакете *Gwyddion* [239]. Набор спектров РСМА проводили при разрешении спектрометра 10 эВ на канал. Анализ проводили с использованием набора рентгеновского излучения как с точек, так и с области. Расчет элементного состава проводился в полуавтоматическом режиме с использованием программного обеспечения INCA.

3.5 Просвечивающая электронная микроскопия

Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии проводился с использованием микроскопа Libra 200 (Zeiss, Германия) с катодом с термополевой эмиссией при ускоряющем напряжении 200 кВ. Изображения детектировались с помощью CCD камеры Ultra Scan 4000 (Gatan, США). Контрастирование изображений проводилось как с использованием светлопольного и темнопольного режима (в том числе и в коническом режиме), так и с применением микроскопии нулевых энергетических потерь (упругого рассеяния электронов). Обработка полученных изображений производилась в свободном программном пакете *Gwyddion* [239].

Для улучшения энергетического разрешения СХПЭЭ использовались различные апертуры встроенного в пушку монохроматора. Спектры потерь характеристических энергий детектировались также с помощью CCD камеры Ultra Scan 4000 (Gatan, США) и программного обеспечения Digital Micrograph 2.

Анализ препаратов в режиме РПЭМ производился при размере пятна на образце не более 0.5 нм, сигнал измерялся с помощью высокоуглового кольцевого темнопольного детектора. Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили с использованием энергодисперсионного анализатора X-MAX 80T (Oxford Inc., Великобритания) также в режиме РПЭМ. Обработка спектров РСМА производилась в полуавтоматическом режиме в программном обеспечении AZtec (Oxford Inc., Великобритания)

3.6 Низкотемпературная сорбция азота

Удельную площадь поверхности препаратов измеряли методом низкотемпературной сорбции азота при $T = 77$ К на приборе Quantachrome NOVA 4200e. Для удаления сорбированных газов и воды проводили предварительную дегазацию образцов при температуре 200 С в вакууме в течение 6 ч. Полученные изотермы адсорбции-десорбции были проанализированы с использованием модели BET (Brunauer-Emmett-Teller). Для оценки функции распределения пор по размерам также проводили обработку результатов по модели ВЖН (Barrett-Joyner-Halenda). Расчеты проводили с помощью программы NovaWin-2.1.

3.7 Спектроскопия диффузного отражения

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Lambda 950 (Perkin Elmer, США) в интервале длин волн от 200 нм до 1200 нм в режиме диффузного отражения. Измерения проводились с использованием интегрирующей сферы с использованием спектралона в качестве стандарта рассеяния, относительно которого измерялась интенсивность сигнала образца. Измеренные спектры пересчитывали по формуле Кубелки-Мунка [240]:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = F(R_\infty) \quad (3.7)$$

где K и S — коэффициенты, соответствующие поглощению и отражению от образца; R - интенсивность отраженного сигнала. При этом важно отметить, что $F(R_\infty) \sim \alpha$, что позволяет определить ширину запрещенной зоны, перестраивая спектры в координатах Тауца [241] с использованием $(F(R_\infty) \cdot h\nu)^{1/2}$ вместо $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$. Степень 1/2 используется в случае полупроводников с непрямым разрешенным переходом, к которым относится диоксид титана.

3.8 Измерение фотокаталитической активности

Измерение ФКА проводили по обесцвечиванию метилового оранжевого (рис. 1.34) в водном растворе под облучением ультрафиолетом.

Для более равномерного освещения суспензии был выбран кварцевый реактор IceGlass® (рис. 3.1) с термостатированием (4) и цилиндрической ртутной лампой высокого давления (3) внутри.

Для снижения влияния изменений комнатной температуры на наблюдаемую скорость реакции, все измерения проводились при температуре охлаждающего контура 40 °С.

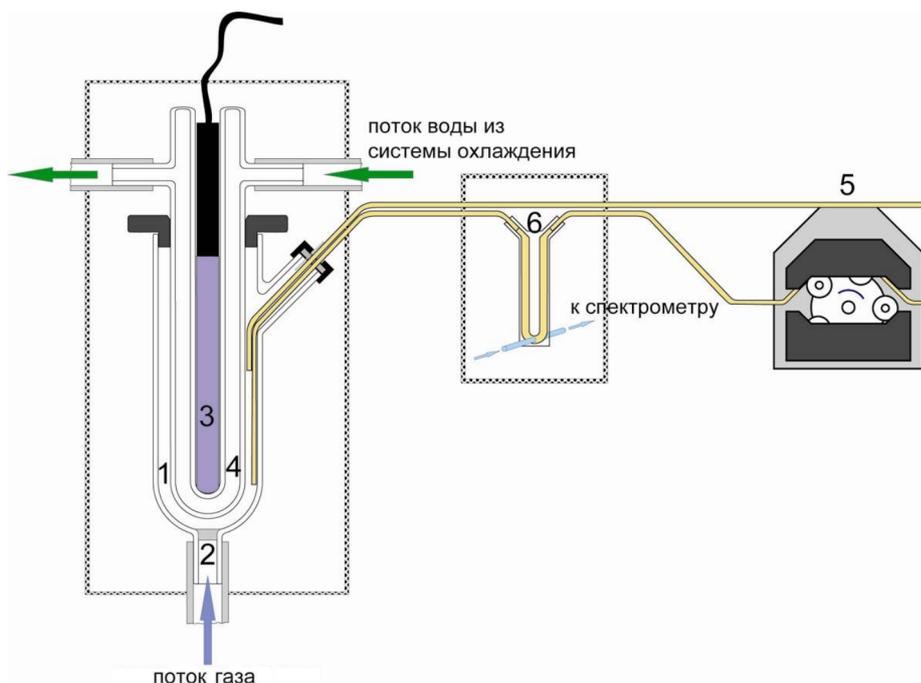


Рисунок 3.1 — Схема измерительной установки, пояснения см. в тексте.

Дополнительных светофильтров для отделения чистого УФ-излучения не использовалось. Для исследования фотокаталитической активности в видимой области использовали стандартный раствор жидкого светофильтра с полосой пропускания от 500 до 600 нм. Состав раствора: CuCl_2 (10 масс. %), NaNO_3 (15 масс. %), CaCl_2 (13.4 масс. %) [242].

Значение pH стабилизировали фосфатным буферным раствором (pH 6.9). Для каждого измерения использовали ~ 3 мг образца для приготовления суспензии TiO_2 с концентрацией ~ 0.2 г/л в реакционной смеси. Концентрация метилового оранжевого в реакционной смеси составляла 47 мг/л. Суспензия помещалась в рабочую область реактора (1), где при необходимости через неё пропускали поток газа через пористую мембрану (2).

Для повышения временного разрешения метода, во время измерения суспензия катализатора и красителя в непрерывном режиме прокачивалась перистальтическим насосом (5) через прозрачную U-образную кювету (6), где проводились измерения спектров экстинкции суспензии каждые несколько секунд при помощи ксеноновой лампы НРХ-2000 и спектрофотометра QE65000 (OceanOptics, США). Измеренные спектры обрабатывались с использованием программного обеспечения собственной разработки, написанное на языке программирования *Python 2.7*.

С помощью этого программного обеспечения рассчитывали временную зависимость интенсивности максимума поглощения в диапазоне длин волн 330-700 нм, с учётом фона, который рассчитывался для каждого спектра как средняя интенсивность в диапазоне 650-700 нм, где интенсивность экстинкции метилового оранжевого и TiO_2 мала.

На полученных кривых в ручном режиме выделяли участки, соответствующие стабилизации суспензии катализатора и включению лампы. В ходе работы было установлено, что в используемых условиях суспензия катализатора остаётся стабильной как минимум в течение 2-3 ч, что достаточно для измерения скорости обесцвечивания метилового оранжевого. После этого в авто-

матическом режиме спектр экстинкции стабильной суспензии вычитался из всех последующих спектров экстинкции, затем рассчитывалась зависимость интенсивности максимума от времени и нормировалась на интенсивность пика в момент включения лампы.

Скорость обесцвечивания r определяли по наклону зависимости относительной концентрации от времени в полулогарифмических координатах. Рассчитанные значение r были нормированы на массу навески.

Наконец, для сравнения измеренных величин с результатами других научных групп, определяли относительную ФКА наших препаратов по отношению скорости обесцвечивания в присутствии исследуемого образца (r_S) к скорости обесцвечивания в присутствии препарата P25 Degussa ($r_{P25} = -0.035 \text{ 1}/(h \cdot mg)$), измеренной в аналогичных условиях (3.8). Кроме того, рассчитывали также ФКА образцов с нормировкой на удельную площадь поверхности (3.9).

$$\text{ФКА}_m(S) = \frac{r_S/m_S}{r_{P25}/m_{P25}} \cdot 100\%, \quad (3.8)$$

$$\text{ФКА}_{S_{yd}}(S) = \text{ФКА}_m(S) \cdot \frac{S_{yd}(P25)}{S_{yd}(S)} \cdot 100\%, \quad (3.9)$$

4. Обсуждение результатов

4.1 Обоснование выбора методики измерения фотокаталитической активности

Методика, по которой производились все измерения ФКА, представленные в данной работе, и описанная в разделе 3.8, предложена на основании предварительной работы по выбору оптимальных условий измерения. При выборе параметров основной упор делался на получение воспроизводимых результатов измерения относительной фотокаталитической активности исследуемых образцов. Спектрофотометрический метод измерения концентрации растворимого в воде красителя метилового оранжевого выбран из-за простоты реализации и подробного описания в литературе процессов, происходящих при фотообесцвечивании данного красителя. Для повышения разрешения по времени пробоотбор производился в непрерывном режиме с прокачиванием суспензии через спектрофотометрическую ячейку. Прокачивание было реализовано с использованием перистальтического насоса MasterFlex и системы химически стойких силиконовых шлангов. Для разделения спектров экстинкции катализатора и метилового оранжевого в установках с непрерывным пробоотбором можно либо отделять раствор метилового оранжевого фильтрованием, либо в процессе обработки результатов проводить деконволюцию суммарного спектра. В работе использовался второй подход, так как при длительных экспериментах (несколько часов) заметная часть катализатора может осаждаться на фильтре пробоотборника, несмотря на принимаемые против этого меры.

Для проведения спектрофотометрических измерений в проточном режиме обычно используются кюветы в виде прямых трубок с прямоугольным сечением, а также U- и Z-образные кюветы. В связи с тем, что во время измерения раствор красителя не отделялся от суспензии катализатора, исследуемый поток обладал относительно высоким коэффициентом экстинкции, в связи с чем было предложено использовать кюветы с малой длиной оптического пути (1 мм). При этом наиболее удобными в практическом отношении оказались U-образные кюветы, так как в кюветах с прямоугольным сечением за счёт увеличения сечения потока могут формироваться и задерживаться пузырьки воздуха, препятствующие измерениям. Для минимизации этого эффекта спектрофотометрическая часть располагалась после перистальтического насоса.

В качестве источника света для спектрофотометрических измерений использовалась ксеноновая лампа НРХ-2000, в качестве детектора использовался многоканальный спектрофотометр OceanOptics QE65000. Для коллимации использовалась оригинальная система апертур.

Для снижения влияния геометрии измерительной установки был выбран фотокаталитический реактор с аксиальной симметрией. Перемешивание суспензии реализовывалось как с помощью геометрически разнесённой системы непрерывного пробоотбора и возвращения пробы в систему — пробоотбор производился со дна фотокаталитического реактора, в то время как возвращение пробы происходило приливанием в верхнюю часть, — так и с использованием магнит-

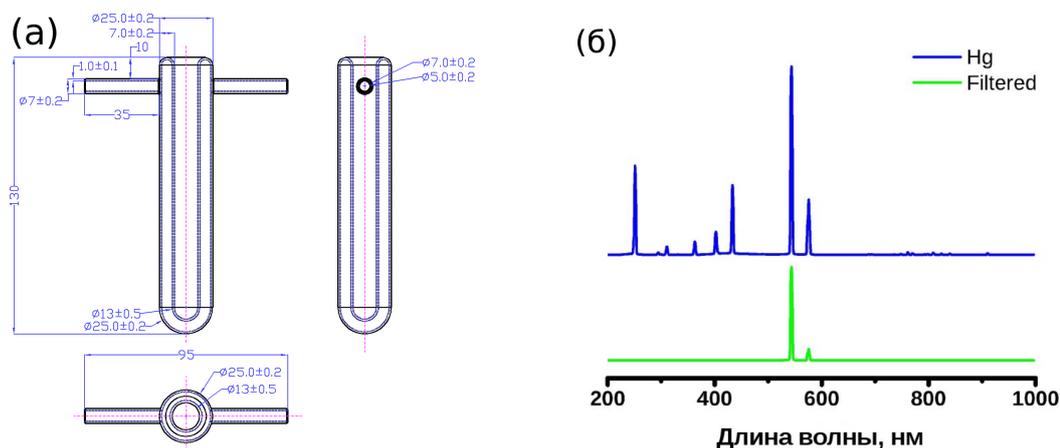


Рисунок 4.1 — (а) Чертёж погружной части реактора, (б) измеренный спектр испускания используемой ртутной лампы и рассчитанный спектр излучения после светофильтра

ной мешалки. Следует отметить, что при добавлении красителя в систему не наблюдалось многократных осцилляций спектрофотометрического сигнала, что подтверждает достаточное качество перемешивания.

В качестве источника света для фотокаталитической части использовалась ртутная лампа высокого давления с протяжённой геометрией. Спектр такого источника содержит линии как в УФ-области спектра, так и в видимой части (см. рис. 4.1а). Электрическая мощность лампы составляет 5 Вт, при этом, с одной стороны, интенсивность освещения достаточна для фотообесцвечивания красителя в присутствии катализатора за несколько часов, а с другой — скорость собственного фотообесцвечивания красителя достаточно мала. Действительно, при облучении раствора метилового оранжевого без добавления катализатора константа скорости фотообесцвечивания составила $< 1 \text{ \%}/h$.

Для того, чтобы избежать перепадов температуры реакционной смеси из-за нагрева лампы, лампа помещалась в кварцевый охлаждающий контур (рис. 4.1а). При обычном измерении ФКА через этот контур прокачивалась дистиллированная вода, температура которой поддерживалась с помощью термостата в диапазоне от 36°C (температура воды на выходе из установки) до 40°C (температура воды в термостате). Такая температура была выбрана для того, чтобы убрать возможность дополнительного нагрева реакционной смеси от воздуха в комнате, температура которого не контролировалась. При измерении ФКА под воздействием света видимого диапазона в контур охлаждения помещался раствор жидкого светофильтра — водный раствор, содержащий CuCl_2 (10 масс.%), NaNO_3 (15 масс. %), CaCl_2 (13.4 масс.%), [242]. Полоса пропускания данного раствора находится в диапазоне от 500 до 600 нм. Рассчитанный спектр, попадающий при этом в реакционную смесь, приведён на рис. 4.1а. Результаты измерений соответствуют теоретическим расчётам: интенсивность линий в УФ-диапазоне при использовании данного светофильтра в реакторе предложенной геометрии оказалась пренебрежимо мала. Необходимо отметить, что в данных условиях в присутствии препарата P25 Degussa фотообесцвечивания метилового оранжевого не наблюдается ($k < 0.1 \text{ \%}/h$).

Концентрация катализатора была выбиралась с использованием нескольких предпосылок. С одной стороны, концентрация катализатора должна быть достаточно большой для точного

измерения массы вносимой навески. С другой стороны, концентрация катализатора должна быть достаточно малой для измерения концентрации красителя спектрофотометрическим методом в используемой геометрии. В данном случае объём суспензии составлял 15 мл, для корректных измерений концентрации метилового оранжевого требовалась концентрация катализатора не более 0.33 мг/мл, что соответствует навеске не более 5 мг. Таким образом, использовались навески катализатора массой от 2 мг до 4.5 мг. Для того, чтобы проверить линейность зависимости наблюдаемой скорости фотообесцвечивания от концентрации катализатора в используемом диапазоне концентраций, были проведёны измерения при различных концентрациях катализатора P25 Degussa (см. рис. 4.2). Было показано, что в используемом диапазоне концентраций от 0.1 до 0.3 мг/мл на-

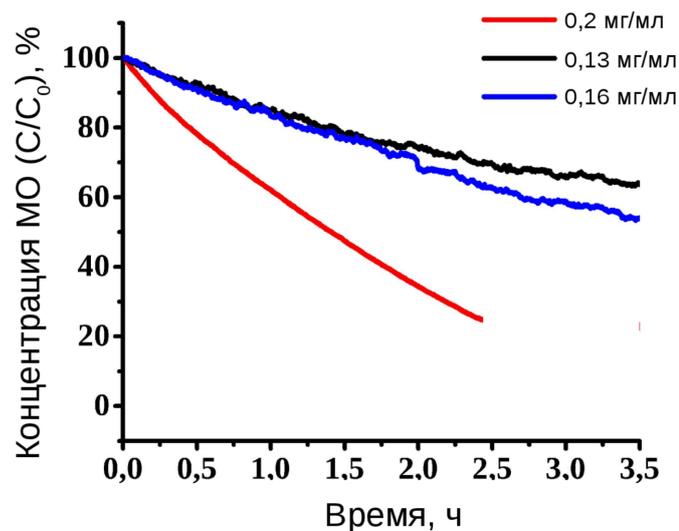


Рисунок 4.2 — Кинетические кривые фоторазложения метилового оранжевого в присутствии катализатора с разной концентрацией

блюдается линейная зависимость константы скорости фотообесцвечивания от внесённой массы катализатора. Действительно, нелинейность в данном случае возникает при поглощении катализатором существенной доли света от источника, чего не происходит в используемой установке. Для промышленных установок, в которых важно как можно более полное использование светового потока, такой режим работы не является оптимальным, но для исследовательских работ этот режим удобен, так как позволяет проводить нормировку константы скорости реакции на массу навески катализатора.

Концентрация метилового оранжевого ограничивается, с одной стороны, условием на использование приближения разбавленного раствора (см. уравнение 1.17), а с другой — количеством активных центров на катализаторе (см. уравнение 1.25). В данном случае, с учётом того, что концентрация катализатора не превышает 0.3 мг/мл, это соответствует диапазону от $1.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для повышения качества спектрофотометрических измерений была выбрана минимально допустимая концентрация метилового оранжевого — $1.45 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что соответствует 47 мг/мл в рабочей смеси.

Для стабилизации значения pH реакционной смеси, фотообесцвечивание производилось в фосфатном буферном растворе (pH 6.9). При фиксированном значении pH коэффициент экстинк-

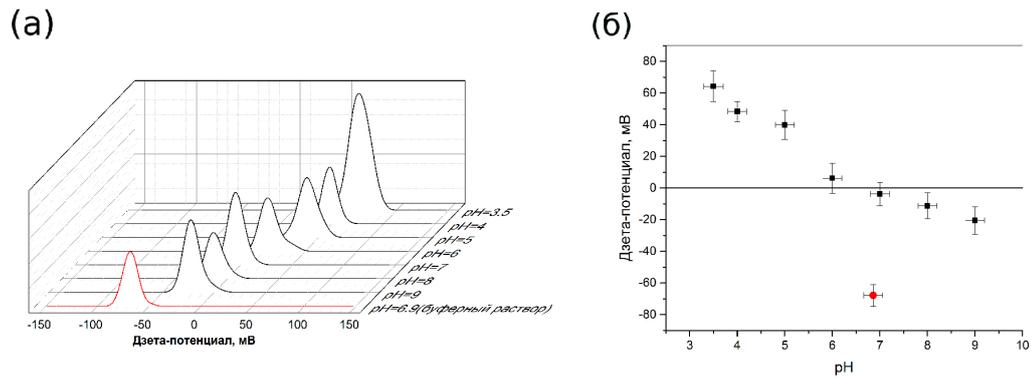


Рисунок 4.3 — (а) Распределение частиц по ζ -потенциалу и (б) зависимость ζ -потенциала от рН для суспензии P25 Degussa в случае изменения рН с использованием HCl и NaOH, и в случае использования фосфатного буферного раствора.

ции красителя в растворе не изменяется, что позволяет более точно определять его концентрацию. Выбор нейтрального значения рН связан с тем, что, согласно литературным данным, в кислой среде высока вероятность обратимого восстановительного обесцвечивания красителя, в то время как в щелочной среде скорость реакции существенно снижается, по всей видимости, из-за снижения константы сорбции анионов красителя на отрицательно заряженную поверхность TiO_2 . Использование буферных растворов с органическими соединениями может привести либо к фотокаталитическому разложению компонентов буферного раствора, либо к растворению катализатора за счёт комплексообразования. По этим причинам был выбран именно фосфатный буферный раствор, несмотря на то, что в присутствии фосфат-ионов за счёт из сорбции на поверхность TiO_2 , измеренная ФКА катализаторов на его основе, согласно литературным данным, снижается на 50%. Было проведено сравнение ФКА, измеренного в дистилляте и в фосфатном буферном растворе, полученные данные согласуются с литературными.

Тем не менее, использование фосфатного буферного раствора даёт дополнительное преимущество перед использованием дистиллированной воды: за счёт сорбции фосфат-анионов не только снижается наблюдаемая ФКА, но и существенно меняется ζ -потенциал частиц, что приводит к стабилизации суспензии TiO_2 . Действительно, несмотря на то, что точка нулевого заряда TiO_2 находится вблизи рН 7, по данным измерения ζ -потенциала в случае использования фосфатного буферного раствора нулевое значение потенциала находится далеко за пределами распределения частиц по заряду (рис. 4.3). В то же время, при изменении значения рН с использованием HCl и NaOH, наблюдается кривая ζ -потенциала, соответствующая литературным данным.

Концентрация кислорода в смеси в ходе измерений не контролировалась. В связи с тем, что реакция происходит относительно медленно (несколько часов для 50% обесцвечивания), а суспензия при возвращении в реактор из спектрофотометрической части непосредственно контактирует с воздухом, можно считать, что суспензия достаточно аэрирована. Высокая вероятность протекания фотообесцвечивания по окислительному механизму также обеспечивается выбором значения рН. Всё это позволяет предположить, что в случае используемой установки реализуется аэробный механизм фотообесцвечивания. Тем не менее, были проведены дополнительные эксперименты по измерению ФКА при прокачивании через суспензию воздуха и азота. Для того, чтобы различия в

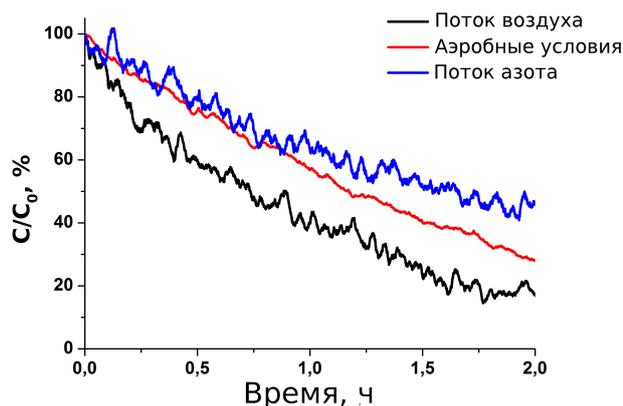


Рисунок 4.4 — Влияние пропускания потоков N_2 и воздуха на скорость фотообесцвечивания MO.

скорости были более заметны, концентрация MO в этом эксперименте была снижена с 47 мг/л до 12 мг/л, концентрация диоксида титана (P25) составляла 120 мг/л.

Было показано, что аэрирование суспензии приводит к повышению скорости обесцвечивания, в то время как пропускание азота — к понижению (рис. 4.4). То, что начальный участок кривой фотообесцвечивания, полученной при пропускании азота, близок к кривой, полученной в обычных аэробных условиях, может объясняться недостаточным временем предварительной дегазации.

Присутствие продуктов реакции, как показано в [215], может снизить наблюдаемую скорость реакции, но, как было показано в [188], для используемых концентраций метилового оранжевого разница между наблюдаемой и рассчитанной константами скорости составляет 15% при 50% обесцвечивании ($t_{1/2}$). Таким образом, так как константа скорости рассчитывалась по первому часу протекания реакции, и фотообесцвечивание за это время проходит на $\sim 20\%$, разница между реальной и наблюдаемой скоростями реакции, вызванная присутствием продуктов реакции, достаточно низка для сравнения ФКА различных катализаторов на основе диоксида титана.

4.2 Анализ влияния кристалличности на фотокаталитическую активность TiO_2

4.2.1 Рентгенофазовый анализ немодифицированного TiO_2

Согласно результатам РФА, кристаллическая часть коммерческих препаратов состоит из чистого анатаза в случае препарата UV100 и смеси рутил-анатаз в случае препарата P25. Соотношение рутила и анатаза было рассчитано из интегральных интенсивностей пиков на дифрактограмме с использованием корундовых чисел из таблицы 1. Установлено, что в кристаллической

Таблица 2

Состав кристаллической фазы, ОКР, $S_{уд}$, измеренная доля аморфной фазы, данные термогравиметрии и ФКА

Образец	R:A:B ^a ,%	ОКР, нм	$S_{уд}$, м ² /г	ФКА, %	ω_{Am} , %	Δm , %	Δm_{aq} , %	ω_{AmTiO_2} , %
amTiO ₂	-:-:-	-:-:-	250	0 ^b	100	27	21.5	78.5
P25	14:86:- ±2	100:50:- ±5	40	100	14 ± 1	2.3	0.9	13 ± 2
UV100	-:100:-	-:8:- ±2	330	15	32 ± 2	11.2	6.5	25 ± 2
UV100ac	-:100:-	-:8:- ±2	280	75	32 ± 2	15.0	7.9	24 ± 2
UV100@400	-:100:-	-:18:- ±2	170	45	25 ± 2	6.3	3.0	22 ± 2
UV100@500	-:100:-	-:31:- ±3	130	42	20 ± 5	5.7	3.0	17 ± 5
mTiO ₂	-:87:13 ±3	-:19:8 ±2	160	5	30 ± 1	5.6	2.4	28 ± 1
mTiO ₂ ac	-:87:13 ±3	-:20:6 ±2	160	33	24 ± 2	6.5	2.7	24 ± 2
mTiO ₂ @400	-:87:13 ±5	-:19:5 ±2	110	60	23 ± 2	4.5	2.0	20 ± 2
mTiO ₂ @500	-:90:10 ±5	-:25:6 ±2	60	85	19 ± 2	2.8	0.9	18 ± 1

^a R:A:B — соотношение фаз рутил : анатаз : брукит в кристаллической части препарата

^b Наблюдаемая ФКА находится в пределах скорости собственного обесцвечивания МО под воздействием УФ без катализатора

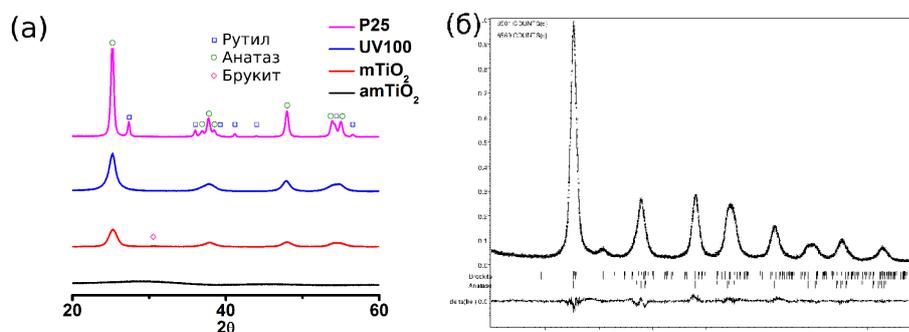


Рисунок 4.5 — (а) РФА исходных препаратов TiO₂, (б) РФА мезопористого диоксида титана

части исследуемого препарата TiO₂ P25 Degussa присутствует 14 ± 2% масс. рутила и 86 ± 2% масс. анатаза, что хорошо согласуется с данными, опубликованными в работе [103]. Отклонения от широко известного соотношения 20:80 могут объясняться отличиями состава в разных партиях препарата [103; 104].

Препарат аморфного TiO₂ (amTiO₂), согласно данным РФА, не имеет выделенных рефлексов, соответствующих кристаллическим фазам (рис. 4.5). На дифрактограмме присутствует широкое гало на 32°. Полученные результаты соответствуют РФА рентгеноаморфных препаратов TiO₂, опубликованным, например, в [176]. В связи с отсутствием интенсивных рефлексов данный препарат использовался в качестве аморфной добавки для проверки устойчивости используемой методики количественного определения доли рентгеноаморфной фазы.

Препарат мезопористого диоксида титана (mTiO₂) по данным РФА содержит анатаз с примесью брукита (рис. 4.5а). Для количественного определения массовой доли брукита в препарате, содержащем анатаз, использовалось полнопрофильное уточнение дифрактограммы методом Ритвельда. Экспериментальная, расчётная и разностная дифрактограммы приведены на рис. 4.5б. Профильный и взвешенный R-факторы (Rp и wRp) составили 4.8 and 6.4, фактор GOF — 1.4.

Согласно расчётам, содержание брукита в кристаллической части mTiO₂ составило 13%. При этом нормированные интегральные интенсивности анатаза и брукита составили 108 ± 19

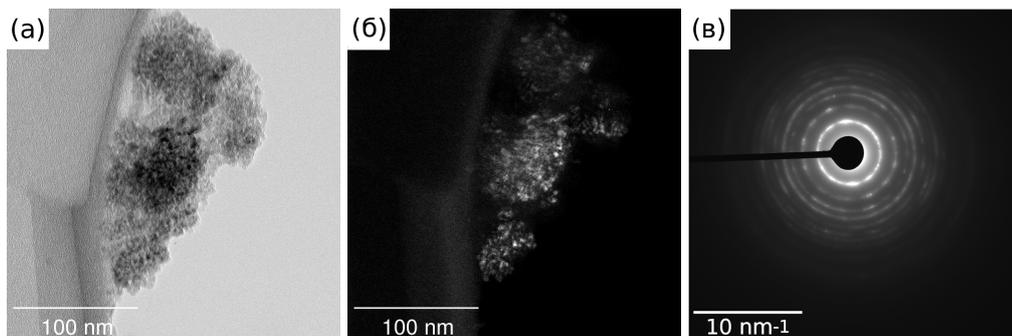


Рисунок 4.6 — (а) Изображение ПЭМ препарата UV100, полученное в режиме светлого поля, (б) изображение того же участка, полученное в тёмнопольном коническом режиме (выделен пик $[1\ 0\ 1]$ анатаза), (в) соответствующая картина электронной дифракции.

и 6 ± 1 , соответственно. Расчёт с использованием корундовых чисел (таблица 1) также показал аналогичный состав кристаллической части $m\text{TiO}_2$: $87 \pm 3\%$ анатаза и $13 \pm 3\%$ брукита.

Вследствие относительно низкого корундового числа брукита (1.5 по сравнению с ~ 5 для анатаза), примесь $\sim 10\%$ брукита в образце изменит интегральную интенсивность пиков анатаза менее чем на 4%. Поскольку измерение интегральной интенсивности производилось с относительной погрешностью $\pm 10\%$, изменение, вызванное присутствием брукита, как минимум в несколько раз ниже погрешности расчёта $\overline{I_{Anatase}}$. Таким образом, в данном случае можно пренебречь вкладом брукита в интенсивность пиков кристаллических фаз и провести расчёт с использованием профильного анализа методом ле Бейля для препарата $m\text{TiO}_2$. Необходимо отметить, что в рамках этого приближения необходимо ввести поправку на массовую долю брукита в расчитанной доле рентгеноаморфной фазы.

Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) для всех перечисленных препаратов был рассчитан по формуле 3.1 и приведён в сводной таблице 2.

4.2.2 Просвечивающая электронная микроскопия препаратов TiO_2

С помощью просвечивающей электронной микроскопии возможно непосредственное наблюдение аморфных и кристаллических частиц в образце. На обычных светлопольных изображениях ПЭМ коммерческого препарата UV100 присутствуют кристаллические участки, окружённые аморфным веществом (рис. 4.6а и рис. 4.7а). Размер кристаллитов при этом согласуется с размером ОКР. Согласно данным электронной дифракции (рис. 4.6в), эти кристаллиты соответствуют анатазу. Для контрастирования кристаллических областей был также применён метод темнопольной микроскопии в коническом режиме. Этот метод позволяет визуализировать все кристаллические частицы, которые дают дифракционный пик в выбранном диапазоне межплоскостных расстояний, без ограничений на диапазон углов, как в случае обычной темнопольной электронной микроскопии. На изображении, полученном данным методом с областью, соответствующей пику $[1\ 0\ 1]$ анатаза (рис. 4.6б), наблюдаются яркие области, соответствующие кристаллическим

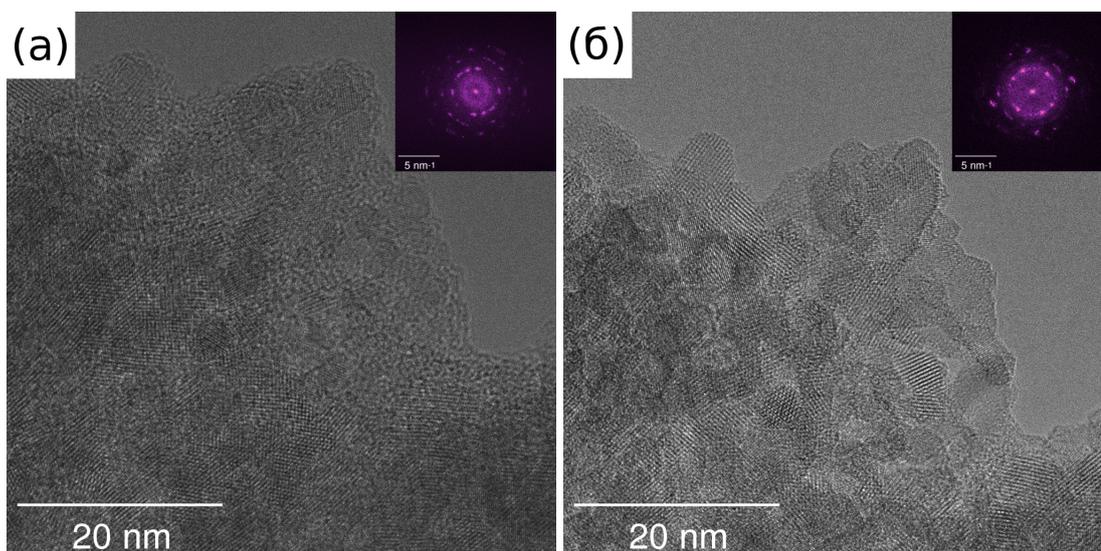


Рисунок 4.7 — (а) Изображение ПЭМ, препарат UV100, (б) изображение ПЭМ той же области после 30 мин облучения. На врезках — результат Фурье-преобразования.

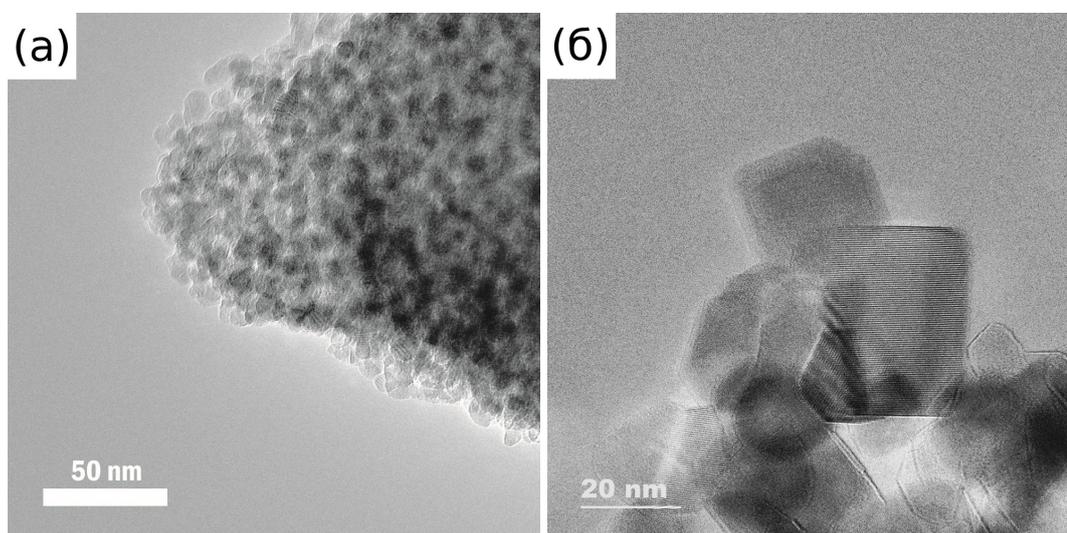


Рисунок 4.8 — (а) Изображение ПЭМ препарата mTiO₂, (б) изображение ПЭМ препарата P25

частицам, и серая область, которая подсвечена за счёт малоинтенсивного гало и соответствует аморфному окружающему веществу.

При этом в ходе исследования наблюдаемая доля аморфной составляющей значительно снижалась (рис. 4.6), что, по всей видимости, связано с кристаллизацией под электронным пучком. Межплоскостные расстояния, измеренные с использованием Фурье-преобразованных микрофотографий, соответствуют анатазу.

Препарат mTiO₂ по данным ПЭМ, аналогично препарату UV100, состоит из наноразмерных кристаллических частиц, распределённых в аморфной матрице (рис. 4.8а). При этом препарат P25 Degussa состоит из хорошо огранённых кристаллитов без заметных следов аморфной фазы (рис. 4.8б). Такая структура может быть следствием метода синтеза данного препарата — сжижением TiCl₄ в пламени водорода [28].

Таким образом, данные ПЭМ позволили обнаружить аморфную фазу в препаратах UV100 и mTiO₂ и визуализировать её пространственное распределение на качественном уровне. Эти ре-

зультаты позволяют предположить, что необычно низкая ФКА этого препарата — для образца, который по данным РФА состоит из чистого анатаза и обладает при этом высокой удельной площадью поверхности — может объясняться присутствием аморфного TiO_2 . Тем не менее, получить количественные данные о содержании аморфной фазы данным методом не представляется возможным по причине локальности метода и кристаллизации образца в ходе эксперимента.

4.2.3 Анализ доли рентгеноаморфной фазы

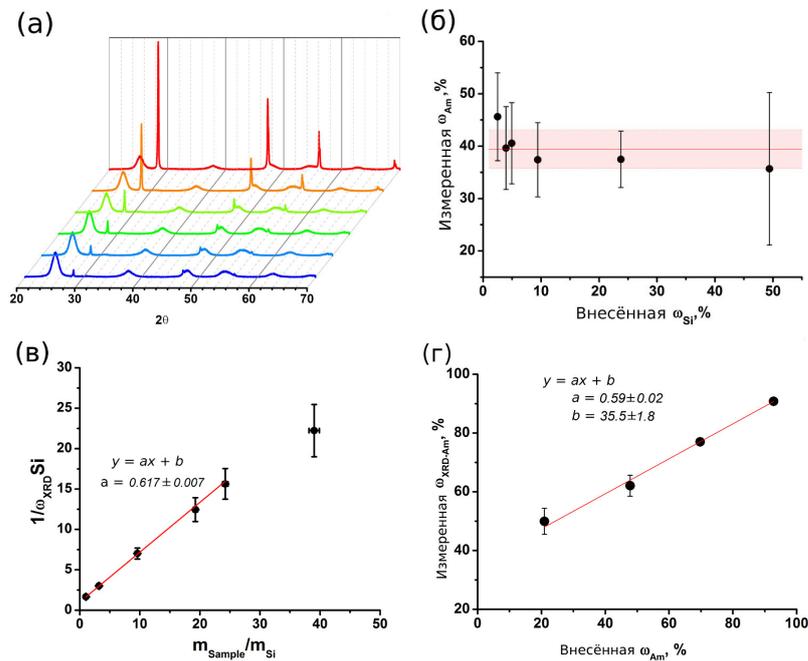


Рисунок 4.9 — (а) дифрактограммы смесей Si и mTiO_2 , (б) рассчитанная ω_{Am} в зависимости от внесённой доли Si без коррекции на присутствующий в препарате брукит; среднее значение с отклонением обозначено красной линией, (в) график, перестроенный для расчёта $\overline{\omega_{Am}}$ линейной аппроксимацией, и (г) измеренная доля рентгеноаморфной фазы в зависимости от добавленной.

Как уже отмечалось ранее, состав кристаллической составляющей препаратов диоксида титана на данный момент хорошо изучен. Тем не менее, поскольку значительная часть образцов TiO_2 может состоять из рентгеноаморфной фазы, которая может существенно менять его свойства, необходимо проводить количественное определение её массовой доли. Исходя из масс навесок образца, m_{Sample} , кристаллического стандарта, m_{St} , и его массовой доли в кристаллической части препарата, $\omega_{XRD}(St)$, рассчитанной по формуле 3.4, возможно рассчитать массовую долю рентгеноаморфной фазы $\omega_{Am} = 100\% \cdot m_{Am}/m_{total}$:

$$\omega_{real}(St) = \frac{m_{St}}{m_{St} + m_{Sample}} \cdot 100\% \quad (4.1)$$

$$\frac{\omega_{Am}}{100\%} = \frac{m_{Am}}{m_{Sample}} = 1 + \frac{m_{St}}{m_{Sample}} \cdot \left(1 - \frac{100\%}{\omega_{XRD}(St)}\right) \quad (4.2)$$

или, более подробно:

$$\omega_{real}(St) = \frac{m_{St}}{m_{St} + m_{Sample}} \cdot 100\%, \quad (4.3)$$

$$\omega_{XRD}(St) = \frac{m_{St}}{m_{St} + \sum m_{cryst}}, \quad (4.4)$$

$$m_{Sample} = m_{Am} + \sum m_{cryst}, \quad (4.5)$$

$$\omega_{XRD}(St) = \frac{m_{St}}{m_{St} + m_{Sample} - m_{Am}}, \quad (4.6)$$

$$m_{Sample} - m_{Am} = \frac{m_{St}}{\omega_{XRD}(St)} - m_{St}, \quad (4.7)$$

$$\omega_{Am} = \frac{m_{Am}}{m_{Sample}} = 1 + \frac{m_{St}}{m_{Sample}} \cdot \left(1 - \frac{1}{\omega_{XRD}(St)}\right) \quad (4.8)$$

$$\begin{aligned} (\Delta\omega_{Am})^2 &= \frac{(\Delta m_{St})^2}{m_{Sample}^2} \cdot \left(1 - \frac{1}{\omega_{XRD}(St)}\right)^2 + \frac{(\Delta m_{Sample})^2 \cdot m_{St}^2}{m_{Sample}^4} \\ &\cdot \left(1 - \frac{1}{\omega_{XRD}(St)}\right)^2 + \frac{m_{St}^2}{m_{Sample}^2} \cdot \frac{(\Delta\omega_{XRD}(St))^2}{(\omega_{XRD}(St))^4} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Систематическая погрешность всех методов определения массовой доли по корундовым числам вызвана, в частности, различиями в факторах рассеяния, поглощения, флуоресценции и т.п. между исследуемым образцом и используемым стандартом. Полностью устранить эти факторы не представляется возможным, но необходимо уделять особое внимание выбору кристаллического стандарта.

Одним из источников случайной погрешности в случае этих методик является неидеальное описание профиля дифрактограммы, вызванное, в частности, частичным перекрытием пиков. Таким образом, мы должны использовать кристаллический стандарт с корундовым числом, близким к корундовому числу кристаллических фаз в исследуемом образце, при этом желательно выбрать стандарт с малым количеством пиков, перекрывающихся с рефлексами образца.

Для снижения случайной погрешности может быть применён метод добавок. Для каждого образца измерение может быть повторено несколько раз с использованием различных количеств вносимого стандарта. В данной работе предлагается использовать методику, которую можно описать как применение метода добавок к модификации метода, описанного в [104], применённого для произвольного стандарта.

Для этого были приготовлены как минимум пять смесей каждого образца с кремниевым кристаллическим стандартом с массовой долей кремния в диапазоне от 2.6% до 50%. После этого были получены дифрактограммы данных смесей и проведено описание их профиля по методу

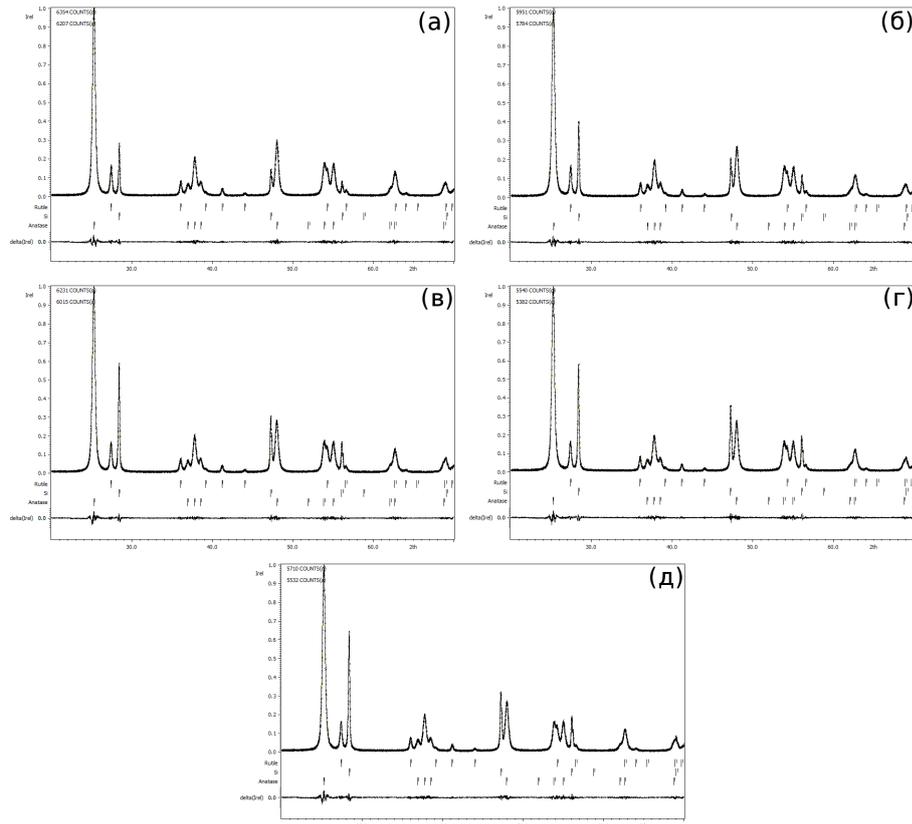


Рисунок 4.10 — Дифрактограммы смесей P25 и Si, (а) 8% Si, (б) 13% Si, (в) 18% Si, (г) 20% Si, (д) 23% Si.

ле Бейля (либо Ритвельда в случае $m\text{TiO}_2$) для измерения интегральных интенсивностей пиков анатаза и кремния. R-факторы при этом были не более 7 для всех уточнений.

Пример дифрактограмм для определения массовой доли рентгеноаморфной фазы в препарате P25 Degussa приведён на рис. 4.10

Для того, чтобы убедиться в малой величине систематической погрешности определения ω_{Am} , предлагается проверить зависимость рассчитанной доли рентгеноаморфной фазы ω_{Am} от массовой доли внесённого стандарта ω_{St} на отсутствие значимой корреляции, как показано на рис. 4.9b для образца $m\text{TiO}_2$. Таким образом можно визуально проверить данные и рассчитать коэффициент наклона аппроксимирующей линии, которая должна оставаться в пределах погрешности. Визуальная проверка необходима для определения наличия выбросов, существенно отличающихся от среднего значения. Например, на приведённом графике на рис. 4.9b наблюдается точка, являющаяся выбросом, которую следует исключить из дальнейших расчётов.

После этого можно рассчитать финальное значение доли рентгеноаморфной фазы $\overline{\omega_{Am}}$ как среднее значение — в описываемом случае это $38\% \pm 4\%$. Возможно дополнительно повысить точность расчётов, записав уравнение 4.2 как

$$\frac{100\%}{\omega_{XRD}(St)} = \left(1 - \frac{\omega_{Am}}{100\%}\right) \cdot \frac{m_{Sample}}{m_{St}} + 1 \quad (4.10)$$

и перестроив полученные данные в координатах $1/\omega_{XRD}(St)$ от m_{Sample}/m_{St} (рис. 4.9c). Таким образом возможно определить $\overline{\omega_{Am}}$ из коэффициента наклона с использованием дополни-

тельной точки $(0, 1)$, где $m_{Sample} = 0$ и $\omega_{XRD}(St) = 1$.

В данном случае линейная аппроксимация, с использованием погрешностей в качестве весовых коэффициентов, даёт коэффициент наклона 0.617 ± 0.007 , то есть $\overline{\omega_{Am}} = 38.3\% \pm 0.7\%$ и, с учётом ранее рассчитанной массовой доли брукита $\omega_{Brookite} = 13.5\%$ получаем $\omega_{Am} = 30\% \pm 1\%$. Использование точки $(0, 1)$ слабо сказывается на результате в случае равномерного распределения по массовой доле внесённого стандарта ω_{Si} , но может быть полезно в случае малого количества данных.

Для подтверждения воспроизводимости и устойчивости данного метода был исследован ряд смесей исследуемого препарата $mTiO_2$ с различными навесками рентгеноаморфного препарата $amTiO_2$. Для всех полученных смесей было проведено измерение доли рентгеноаморфной фазы по описанной выше методике. Результат приведён на рис. 4.9г. Линейная аппроксимация результатов в данных координатах позволяет рассчитать долю рентгеноаморфной фазы в исходном образце как значение в точке $x = 0$. В данном случае это значение составило $36\% \pm 2\%$, что достаточно близко к ранее рассчитанному значению $38.3\% \pm 0.7\%$, следовательно, описанную методику можно считать устойчивой в данном интервале массовых долей.

Результаты измерения доли рентгеноаморфной фазы для остальных препаратов TiO_2 приведены в сводной таблице 2.

Наконец, необходимо отметить, что рассчитанная величина $\overline{\omega_{Am}}$ включает также доли сорбировавшихся газов и воды, по этой причине необходимо проводить анализ результатов термogrавиметрии.

4.2.4 Анализ удельной площади поверхности немодифицированного TiO_2

Для корректного сравнения фотокаталитической активности образцов, полученных различными методами, необходимо провести сравнение их удельной площади поверхности. Для этого использовался анализ изотерм низкотемпературной адсорбции по модели БЭТ. Полученные данные приведены в таблице 2. Пример изотерм сорбции и распределения пор по размеру, рассчитанного по модели ВЈН, приведён на рис. 4.11. Было показано, что препарат $mTiO_2$ является мезопористым с удельной площадью поверхности $160 \text{ м}^2/\text{г}$ и имеет узкое распределение пор по размеру с максимумом, приходящимся на радиус пор 3.2 нм . В связи с тем, что в работе [83] было показано, что распределение пор по размеру не оказывает существенного влияния на сорбционные процессы в TiO_2 , этому параметру не уделялось пристальное внимание в данной работе.

Удельная площадь поверхности кристаллического материала, в первом приближении, связана с размером частиц и, соответственно, с размером ОКР. Как и следовало ожидать, согласно полученным данным (см. таблицу 2), препараты с малым размером ОКР, такие как $mTiO_2$ и UV100, обладают более высокой площадью поверхности ($300 \text{ м}^2/\text{г}$ и $150 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно). При этом препарат P25, известный своей высокой ФКА, обладает относительно низкой удельной площадью поверхности ($40 \text{ м}^2/\text{г}$).

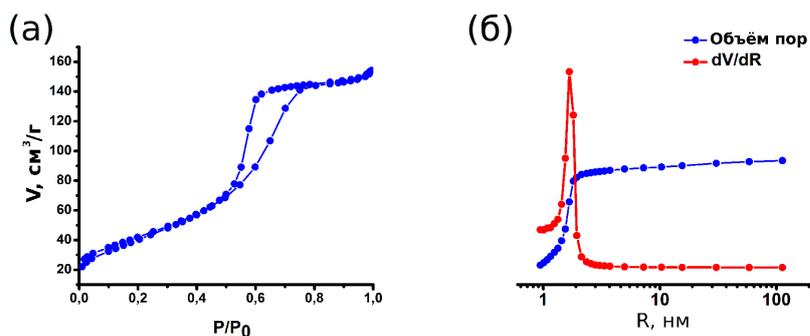


Рисунок 4.11 — (а) Изотерма сорбции азота для препарата $m\text{TiO}_2$, (б) распределение пор по размеру, рассчитанное по модели ВЖ

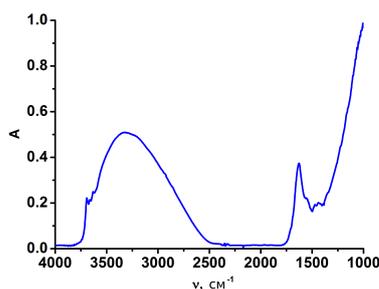


Рисунок 4.12 — ИК-спектр поглощения препарата P25

4.2.5 ИК-спектроскопия препаратов TiO_2

Типичный ИК-спектр препарата TiO_2 приведён на рис. 4.12. Область, приведённая на этом спектре, содержит два диапазона, соответствующих ОН-группам. Первый представляет собой широкий пик с максимумом, расположенным на 3316 cm^{-1} и соответствует колебаниям физически сорбированной воды на поверхности образца [243–246]. Второй диапазон включает в себя набор узких линий на $3630, 3660$ и 3690 cm^{-1} с существенно меньшей интенсивностью, которые могут соответствовать ОН-группам на поверхности TiO_2 [84; 243–252].

Итак, согласно данным ИК-спектроскопии в исходных препаратах TiO_2 , как и ожидалось, присутствует вода в химически связанном и физически сорбированном виде. Кроме того, согласно полученным данным, примеси органических веществ, которые могут сказаться на определении массовой доли аморфного гидратированного диоксида титана, отсутствуют. Для определения доли различных видов сорбированной воды может быть применена термогравиметрия.

4.2.6 Результаты термогравиметрии препаратов TiO_2

Для того, чтобы оценить массовую долю аморфного гидратированного диоксида титана, была рассчитана массовая доля физически сорбированной воды, которая не оказывает заметного влияния на измеренную величину ФКА. Необходимо отметить, что, поскольку химически свя-

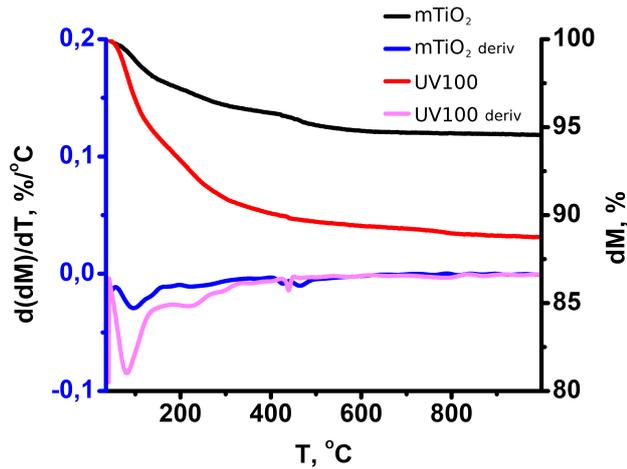


Рисунок 4.13 — Термограммы и их первые производные по температуре для препаратов UV100 и mTiO₂

занную воду можно считать частью оксогидроксидов титана — которую можно также назвать гидратированным аморфным диоксидом титана, — необходимо предложить методику, позволяющую отличить воду в химически связанном и физически сорбированном виде.

Наиболее простой метод в данном случае — определить некоторую температуру T_{diff} , при которой ожидается полное удаление физически сорбированной воды, а удаления химически связанной воды ещё не происходит. В случае мезопористого диоксида титана сложность заключается, во-первых, в том, что эта температура будет различной для различных препаратов, а, во-вторых, в том, что два этих процесса могут перекрываться. Для того, чтобы определить данную температуру T_{diff} , были построены графики первой производной потери массы по температуре от температуры, рассчитанные из данных термогравиметрии (рис. 4.13). На этом графике первый минимум соответствует удалению физически сорбированной воды, таким образом, искомая температура T_{diff} может быть определена как положение правого края этого пика. В случае исследуемых препаратов TiO₂ эта температура составила ~ 130 °C. Результаты данных измерений и рассчитанные массовые доли гидратированного аморфного диоксида титана приведены в таблице 2.

4.2.7 Обработка TiO₂ для удаления аморфной фазы

Для удаления аморфной составляющей TiO₂ использовались два различных подхода. Первый основан на кристаллизации аморфного TiO₂ в ходе отжига при температурах выше 400 °C. Сложность данного подхода заключается в возможности фазовых переходов в уже закристаллизованном диоксиде титана, а также в спекании частиц TiO₂ и соответствующем снижении $S_{уд}$. Оба процесса могут существенно изменить измеренную ФКА исследуемых препаратов. Для того, чтобы оценить это влияние, были проведены две серии отжигов препарата mTiO₂ при одинаковых температурах (400 °C, 500 °C, 600 °C и 700 °C). Первая была проведена при скорости

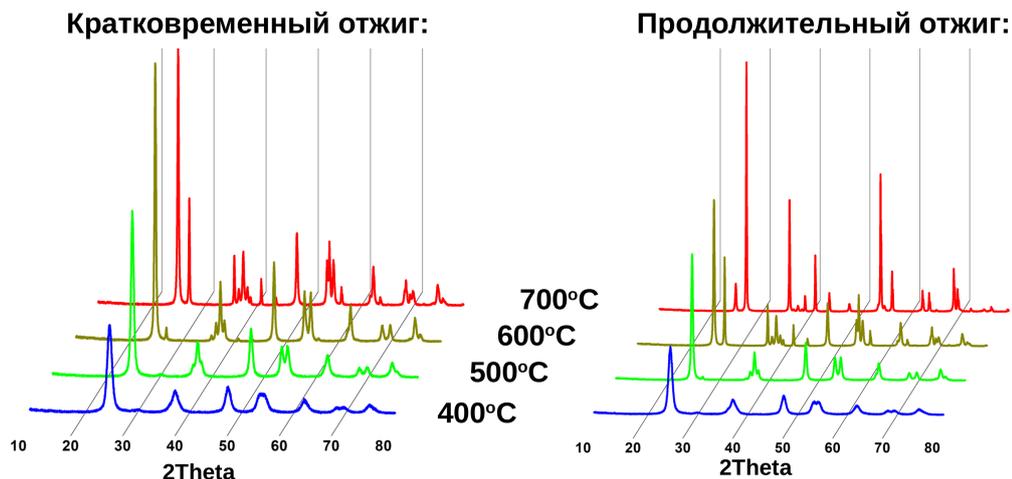


Рисунок 4.14 — Дифрактограммы препарата $m\text{TiO}_2$, отожжённого при разных температурах с разной длительностью выдержки.

нагрева $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, отжиг проводился в течение 3 ч, в то время как вторая серия ”быстрых отжигов” проводилась путём помещения препаратов на 15 мин в предварительно разогретую печь.

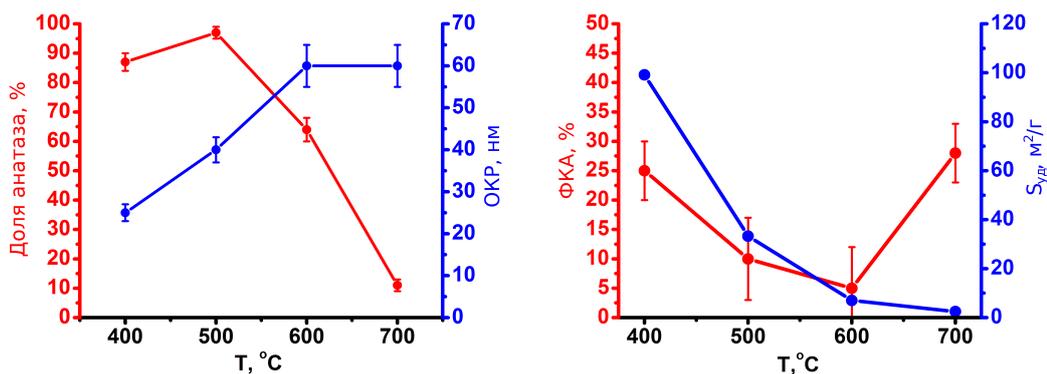


Рисунок 4.15 — Доля анатаза, ОКР, $S_{уд}$ и ФКА препарата $m\text{TiO}_2$ после длительного отжига (3 ч, нагрев с печью).

Дифрактограммы полученных препаратов приведены на рис. 4.14. По данным РФА, при медленном нагреве фазовые переходы в кристаллических фазах начинаются при $500\text{ }^\circ\text{C}$. При этом вначале уменьшается содержание брукита, затем происходит превращение анатаза в рутил. Удельная площадь поверхности резко снижается с ростом температуры отжига, от исходных $160\text{ м}^2/\text{г}$ до $2\text{ м}^2/\text{г}$ для препарата, полученного отжигом при $700\text{ }^\circ\text{C}$. В то же время, размер ОКР анатаза возрастает до $60 \pm 5\text{ нм}$ (рис. 4.18). Это можно связать с процессом роста кристаллитов анатаза за счёт кристаллизации аморфной фазы. Тем не менее, фотокаталитическая активность препаратов при этом снижается, что может быть связано со снижением удельной площади поверхности за счёт спекания частиц. Действительно, по данным РЭМ и ПЭМ, длительные высокотемпературные ($700\text{ }^\circ\text{C}$) отжиги приводят к спеканию образцов (см. рис. 4.16). Возрастание фотокаталитической активности при $700\text{ }^\circ\text{C}$ отжиге объясняется сдвигом края поглощения образца за счёт формирования фазы рутила. Спектры диффузного отражения приведены на рис. 4.17. В связи с тем, что для измерения ФКА используется ртутная лампа высокого давления с линейча-

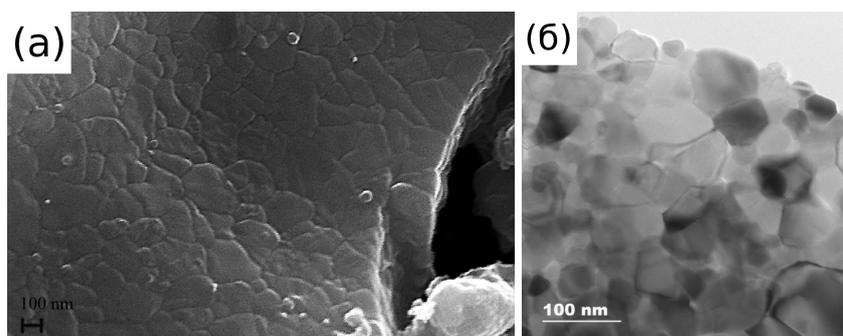


Рисунок 4.16 — Микрофотографии РЭМ (а) и ПЭМ (б) препарата $mTiO_2$ после длительного отжига при $700^\circ C$.

тым спектром (см. рис. 4.1), сдвиг края поглощения может привести к увеличению наблюдаемой ФКА.

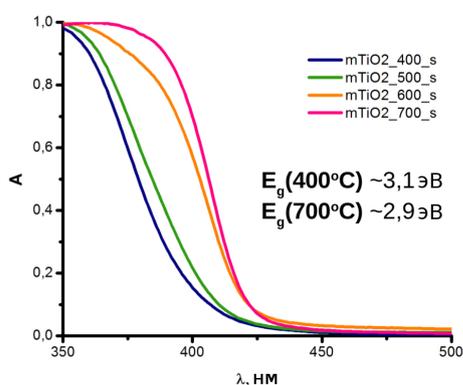


Рисунок 4.17 — Спектры диффузного отражения препарата $mTiO_2$ после длительного отжига при различных температурах.

При быстром нагреве и короткой выдержке образование заметных количеств рутила происходит при более высоких температурах, а доля анатаза в образцах не опускается ниже 70% даже при $700^\circ C$ (рис. 4.18). ОКР анатаза при этом также увеличивается до 55 ± 5 нм. Удельная площадь поверхности снижается более плавно, достигая ~ 20 м²/г при $700^\circ C$. На зависимости ФКА от температуры отжига также наблюдается повышение при $700^\circ C$, связанное с образованием рутила. Появляется также и дополнительная особенность — максимум на $500^\circ C$, который, вероятно, вызван кристаллизацией аморфной фазы.

Таким образом, из-за существенного влияния фазового состава на ФКА диоксида титана, для финального сравнения фотокаталитических свойств различных препаратов использовались только препараты, отожжённые при $400^\circ C$ и $500^\circ C$ в течение 15 мин и не содержащие рутил.

Аналогичной термической обработке подвергался также коммерческий препарат UV100. Удельная площадь поверхности при этом снижается вместе с понижением доли аморфной фазы, в то время как ФКА этих препаратов значительно возрастает. Результаты исследования обработанных препаратов приведены в сводной таблице 2.

Как было отмечено ранее, в случае термообработки препаратов диоксида титана ФКА может изменяться по различным причинам. Чтобы уменьшить изменения в кристаллической части препаратов, было предложено использование методов мокрой химии для удаления аморфной фа-

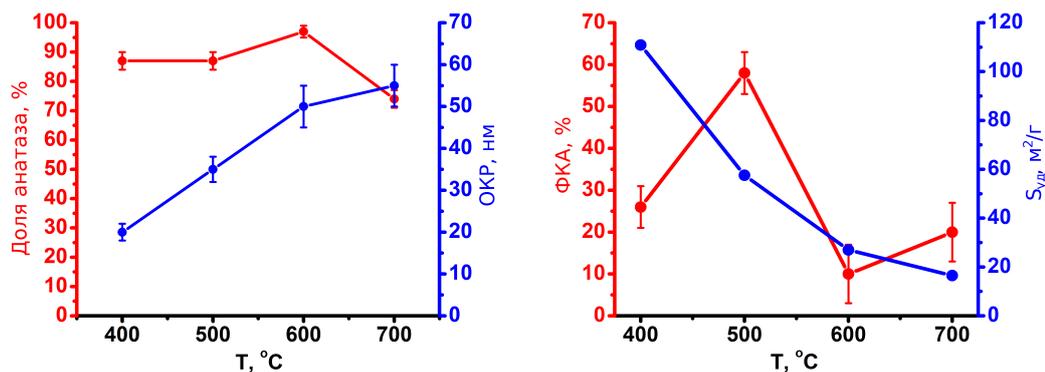


Рисунок 4.18 — Доля анатаза, ОКР, $S_{уд}$ и ФКА препарата $mTiO_2$ после быстрого отжига (15 мин, разогретая печь).

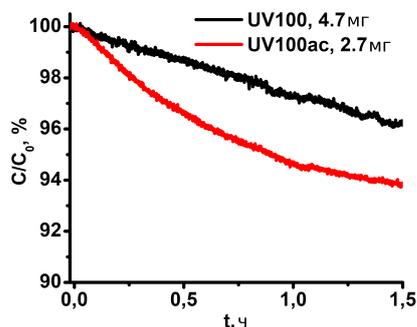


Рисунок 4.19 — Кинетические кривые фотообесцвечивания метилового оранжевого в присутствии препарата UV100 до и после обработки в кислоте

зы. В связи с этим, второй используемый подход был основан на различной скорости растворения различных фаз TiO_2 в кислотах. В частности, для удаления аморфной фазы диоксида титана может быть применена относительно кратковременная выдержка в разбавленной азотной кислоте. Для этого навеска TiO_2 добавлялась к $\sim 1M HNO_3$, перемешивался в течение 3 ч, отделялся центрифугированием и промывался дистиллированной водой как минимум три раза, затем полученный препарат высушивался $60\text{ }^\circ C$.

Небольшие количества азотной кислоты, оставшиеся в образце, не скажутся на измеренной ФКА, так как все измерения производились в фосфатном буферном растворе при $pH\ 6.9$. Кинетические кривые для препарата UV100 до и после обработки азотной кислотой приведены на рис. 4.19. Массы навесок, взятых для измерения, отличаются, но, во-первых, они находятся в пределах, допустимых согласно предварительно проведённой методической работе для последующей нормировки (см. раздел 4.1), а, во-вторых, более высокая масса навески должна приводить к более высокой наблюдаемой скорости обесцвечивания (см. раздел 1.4.4), чего не наблюдается в данном случае. Обработанный кислотой препарат UV100 обладает существенно более высокой ФКА по сравнению с исходным, что может объяснить необычно высокий результат измерения ФКА, полученный для этого препарата в работе [107]. Оба метода обработки приводили к уменьшению доли аморфной фазы и существенному повышению ФКА препаратов TiO_2 .

4.2.8 Фотокаталитическая активность немодифицированного TiO_2

Согласно полученным данным, удельная площадь поверхности препарата аморфного диоксида титана amTiO_2 относительно высока и составляет $250 \text{ м}^2/\text{г}$. Необходимо отметить, что вследствие столь высокой $S_{\text{уд}}$ аморфный TiO_2 способен эффективно сорбировать воду и органические молекулы, но тем не менее обладает крайне низкой ФКА — скорость фотообесцвечивания МО соответствует собственному фотообесцвечиванию.

Значения $S_{\text{уд}}$ и ФКА приведены в таблице 2. Легко заметить, что препараты анатаза с высокой $S_{\text{уд}}$, такие как UV100 и мезопористый TiO_2 , обладают низкой ФКА, несмотря на высокую ожидаемую ФКА анатаза.

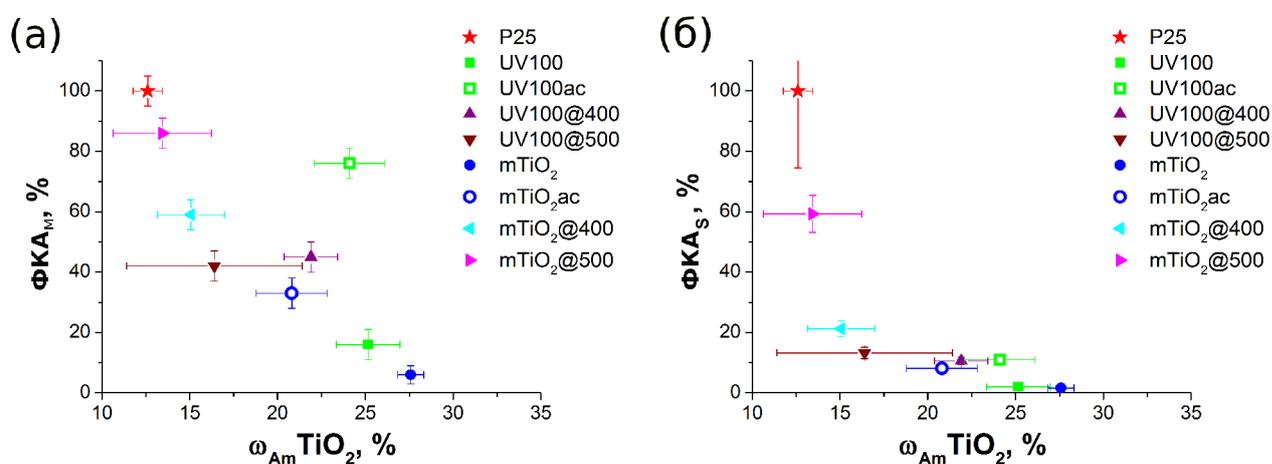


Рисунок 4.20 — (а) Зависимость ФКА, нормированной на массу навески, от доли аморфного гидратированного диоксида титана, (б) То же, в нормировке на удельную площадь поверхности внесённого препарата [253]

Предполагается, что этот эффект связан с присутствием аморфной фазы, которая была обнаружена на изображениях ПЭМ и количественно измерена с помощью РФА. Для проверки этого предположения были построены сводные графики ФКА от $\omega_{\text{Am}}\text{TiO}_2$ для всех частично закристаллизованных образцов (рис. 4.20а). На этом графике ФКА приведено в обычной нормировке на массу навески (см. уравнение 3.8). В связи с тем, что препараты имеют разную предысторию и, следовательно, микроморфологию и $S_{\text{уд}}$, был также построен аналогичный график с нормировкой на площадь поверхности внесённого образца (рис. 4.20б).

Итак, было показано, что кратковременный отжиг TiO_2 при 400 °C и 500 °C приводит к снижению доли аморфной фазы и к повышению ФКА. Даже малые изменения в ω_{Am} и $S_{\text{уд}}$ могут привести к существенному повышению ФКА, как в случае препарата UV100 после обработки кислотой. Этот эффект, вероятно, связан с изменением пространственного распределения аморфной фазы в образце. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что, проводя дополнительную обработку препаратов диоксида титана для удаления рентгеноаморфной фазы, можно заметно повысить их фотокаталитическую активность.

4.3 Результаты исследования нанокompозитов полупроводник/ TiO_2

4.3.1 Результаты исследования нанокompозитов CuO/TiO_2

Порошки композитов, полученных пропиткой препарата P25 Degussa раствором нитрата меди с последующим отжигом, имели желто-зелёный цвет, причём интенсивность окраски увеличивалась с концентрацией меди. Препараты, полученные пропиткой раствором формиата меди, не отличались от препаратов, полученных с использованием нитрата меди по результатам анализа методами электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, рентгенофазового анализа и оптической спектроскопии.

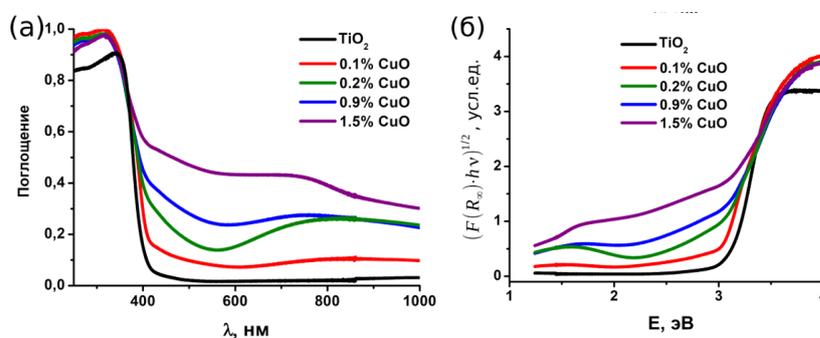


Рисунок 4.21 — (а) спектры диффузного отражения нанокompозитов CuO/TiO_2 , (б) они же, перестроенные в координатах Тауца

Спектры диффузного отражения с образцов CuO/TiO_2 , полученных пропиткой нитратом меди представлены на рис. 4.21. Перестроив данные спектры в координатах Тауца, определили, что край поглощения исходного оксида титана соответствует ширине запрещенной зоны 3.0–3.1 эВ. На спектрах поглощения композитов с оксидом меди наблюдается сдвиг края поглощения. Это, по всей видимости, связано с формированием в процессе отжига дефектных уровней, соответствующих оптическому поглощению TiO_2 в интервале энергий 2.2–2.7 эВ. Кроме того, в данных композитах наблюдается полоса поглощения с краем на 1 эВ, соответствующая ширине запрещенной зоны оксида меди (II).

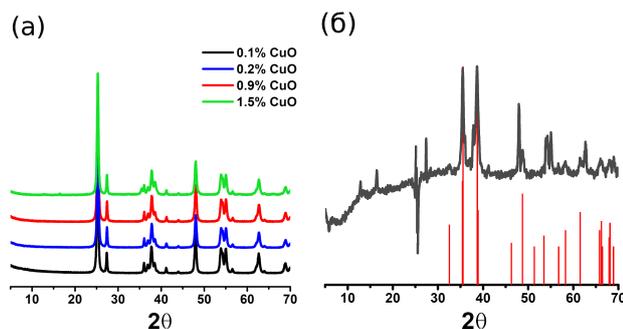


Рисунок 4.22 — (а) дифрактограммы нанокompозитов CuO/TiO_2 (б) разностная дифрактограмма для препарата с максимальным содержанием CuO

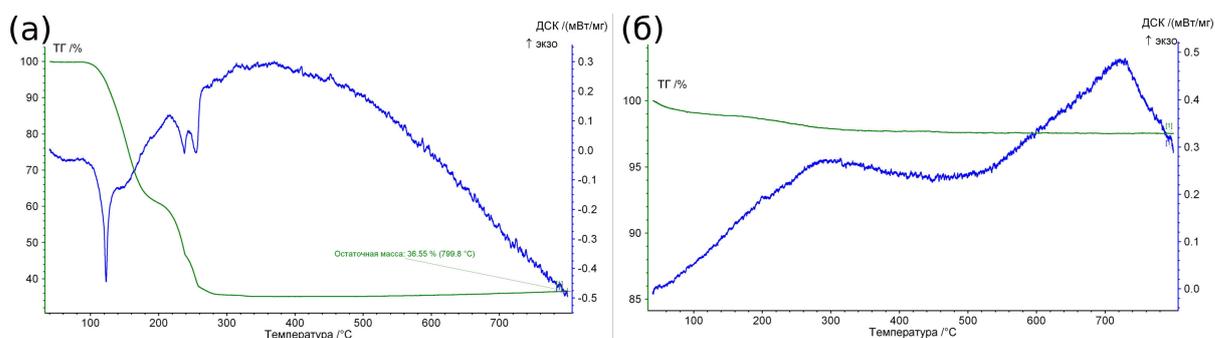


Рисунок 4.23 — Кривые потери массы и ДСК для (а) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и (б) препарата P25 Degussa послен пропитки нитратом меди

Предварительные термогравиметрические исследования как чистого нитрата меди (II), так и нанесённого на поверхность препарата P25 Degussa показали, что его полное разложение происходит при температуре не выше 500°C (рис. 4.23), что позволило выбрать режим термообработки. Пример дифрактограмм, полученных для препаратов CuO/TiO_2 , представлен на рис. 4.22а. Для выделения пиков, соответствующих фазе CuO , была построена разностная дифрактограмма композита с максимальной массовой долей CuO и исходного образца диоксида титана P25. Результат вычитания приведён на рис. 4.22b. Положение дифракционных максимумов на данном графике соответствует фазе CuO (тенорит, [48-1548]). Согласно полученным данным, изменения параметров кристаллической решётки диоксида титана не произошло, что позволяет предполагать отсутствие твёрдого раствора.

Дифрактограммы нанокompозитов CuO/SiO_2 , полученных в аналогичных условиях, приведены на рис. 4.24. В связи с отсутствием интенсивных дифракционных максимумов у матрицы носителя, отчётливо видны пики тенорита (CuO).

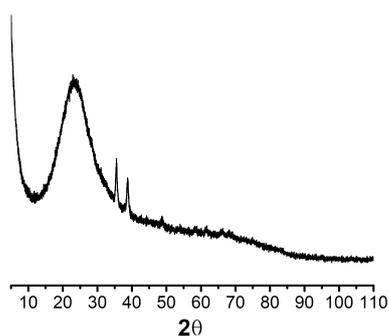


Рисунок 4.24 — Дифрактограмма нанокompозита CuO/SiO_2

Для анализа пространственного распределения и размеров частиц нанокompозитов, было проведено их исследование методом ПЭМ. Микрофотографии композита CuO/TiO_2 представлены на рис. 4.25. Из полученных данных следует, что образцы не содержат в себе крупных включений модифицирующих полупроводников, а размер частиц диоксида титана не изменился в процессе модификации. На приведённых микрофотографиях также заметно образование наночастиц размером 5-7 нм на поверхности TiO_2 . Согласно данным электронной дифракции, эти частицы

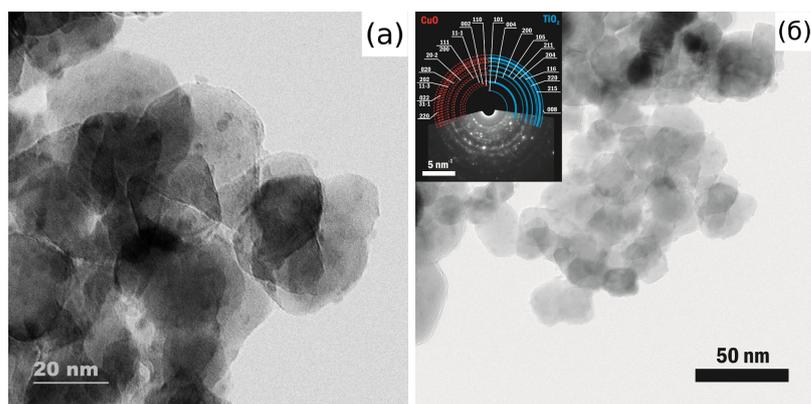


Рисунок 4.25 — Микрофотографии ПЭМ нанокompозитов CuO/TiO₂, [254]

состоят из оксида меди (тенорит).

Содержание оксида меди в полученных композитах было подтверждено методом РСМА, при этом равномерность распределения CuO по образцам проверяли с использованием РСМА-картирования.

Измерения фотокаталитической активности в УФ-диапазоне проводили аналогично описанному в разделе 4.2.8 с нормировкой наблюдаемой константы скорости на массу образца и ФКА исходного TiO₂. Полученные результаты приведены на рис. 4.26 Погрешность измерения ФКА нанокompозитов составляет не более 20%, что подтверждалось путем проведения повторных экспериментов.

ФКА препарата mTiO₂ составляет ~10% от измеренной фотокаталитической активности P25 Degussa, что, согласно полученным результатам, объясняется высокой долей рентгеноаморфных фаз в полученном препарате.

Для более корректной оценки влияния модификатора на ФКА диоксида титана была также построена зависимость фотокаталитической активности от доли внесённого модификатора в аддитивном приближении невзаимодействующих отдельно расположенных фракций катализаторов. При этом каждая из фракций обладает своей ФКА и не изменяет поток света, получаемый другой фракцией. В таком приближении ФКА смеси (P_{Σ}) будет линейно зависеть от массовой доли компонентов А и В:

$$P_{\Sigma} = (1 - x) \cdot P_A + x \cdot P_B, \quad (4.11)$$

где x - массовая доля компонента В. Это приближение позволяет сделать оценку максимально достижимой ФКА в случае невзаимодействующей смеси препаратов.

Показано, что модификация TiO₂ оксидом меди приводит к понижению ФКА как в случае композитов на основе препарата P25, так и в случае мезопористого диоксида титана mTiO₂. Необходимо отметить, что ФКА механической смеси CuO и TiO₂ с мольной долей CuO 1-2%, рассчитанная по уравнению 4.11, составляет 98% от ФКА исходного TiO₂, в то время как наблюдаемое снижение ФКА в этом диапазоне концентраций составило ~ 50%. Снижение ФКА невзаимодействующих частиц также возможно за счёт эффекта затенения, но этот эффект относительно слаб при малых концентрациях модифицирующей добавки. Таким образом, снижение ФКА диокси-

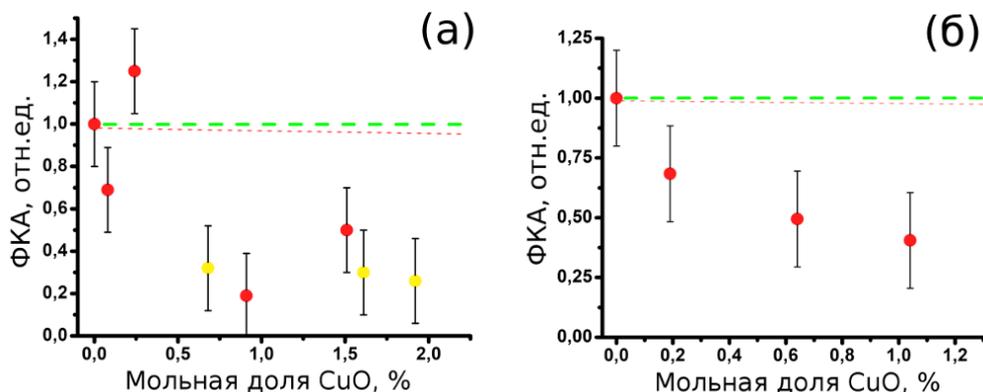


Рисунок 4.26 — Результаты измерения ФКА нанокompозитов CuO/P25 (a) и CuO/mTiO₂ (b) с нормировкой на ФКА исходного диоксида титана. Жёлтым цветом отмечены композиты, полученные с использованием формиата меди.

да титана при модификации его поверхности оксидом меди (II) происходит, по всей видимости, за счёт взаимодействия частиц полупроводников. Такой эффект может объясняться либо низкой эффективностью разделения неравновесных носителей заряда в данной системе, либо меньшей скоростью реакций окисления на поверхности CuO.

С другой стороны, при использовании имеющихся методов не удалось однозначно подтвердить или опровергнуть наличие диффузии ионов Cu²⁺ в TiO₂, которая также может негативным образом сказываться на ФКА нанокompозитов.

4.3.2 Результаты исследования нанокompозитов WO₃/TiO₂

Осаждение оксида вольфрама придавало образцам бледно-желтую окраску, интенсивность которой возрастала с увеличением массовой доли модифицирующего оксида. Спектры диффузного отражения нанокompозитов WO₃/TiO₂ представлены на рис. 4.27. На этих спектрах, перестроенных в координатах Тауца, наблюдается край поглощения TiO₂ (3.0-3.1 эВ) и край поглощения в интервале энергий 2.4-2.5 эВ, который соответствует WO₃. Других изменений в спектрах данных композитов не наблюдается, что и ожидалось в случае применяемого синтеза композитов WO₃/TiO₂, в котором не используется высокотемпературный отжиг образцов.

Дифрактограммы, полученные для нанокompозитов WO₃/TiO₂, представлены на рис. 4.28a. Для выделения пиков, соответствующих WO₃ так же, как и в случае с CuO, была построена разностная дифрактограмма. Результат представлен на рис. 4.28b. Положение дифракционных максимумов соответствует гидратированному оксиду вольфрама, WO₃·H₂O ([43-679]).

Для анализа пространственного распределения этой фазы проводилось исследование методом ПЭМ. На полученных изображениях (рис. 4.29) можно заметить частицы нехарактерной для диоксида титана вытянутой формы. На картинах дифракции электронов наблюдаются максимумы интенсивности, не соответствующие ни одной из модификаций диоксида титана и близкие к максимумам фазы WO₃·H₂O.

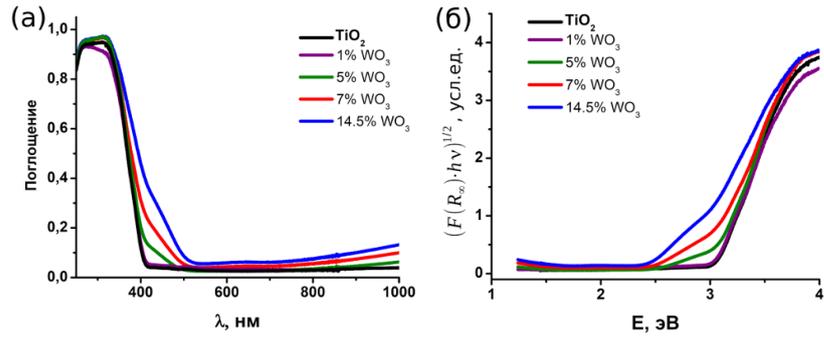


Рисунок 4.27 — (а) спектры диффузного отражения нанокompозитов WO_3/TiO_2 (б) они же, перестроенные в координатах Тауца

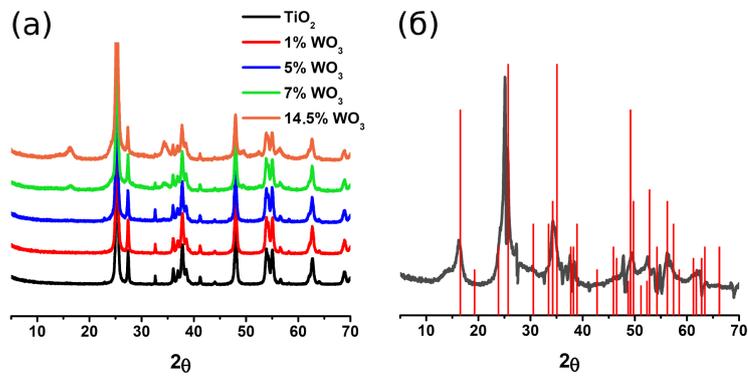


Рисунок 4.28 — (а) дифрактограммы нанокompозитов WO_3/TiO_2 (б) разностная дифрактограмма для препарата с максимальным содержанием WO_3

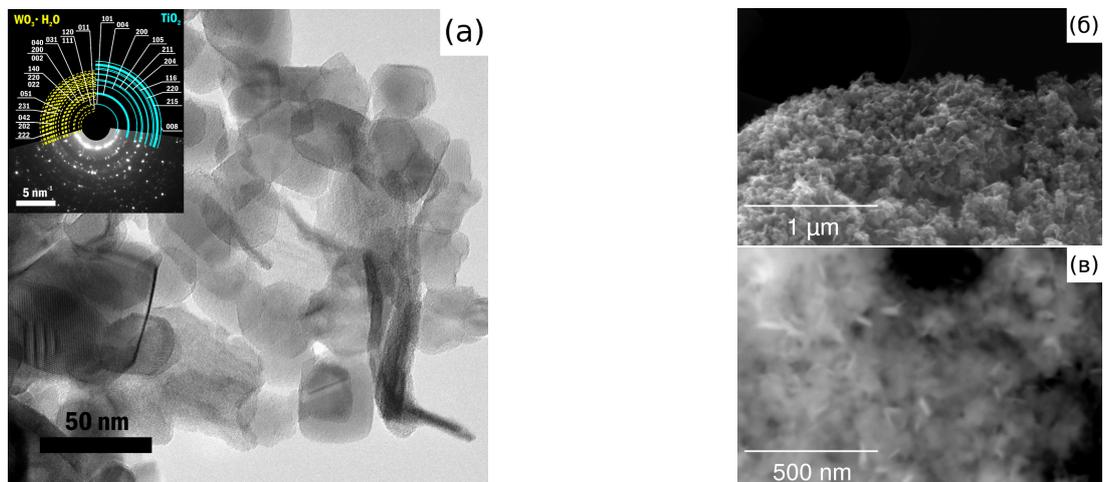


Рисунок 4.29 — Результаты ПЭМ (а) и РЭМ нанокompозитов WO_3/TiO_2 (б), в том числе в режиме химического контраста (в) [254]

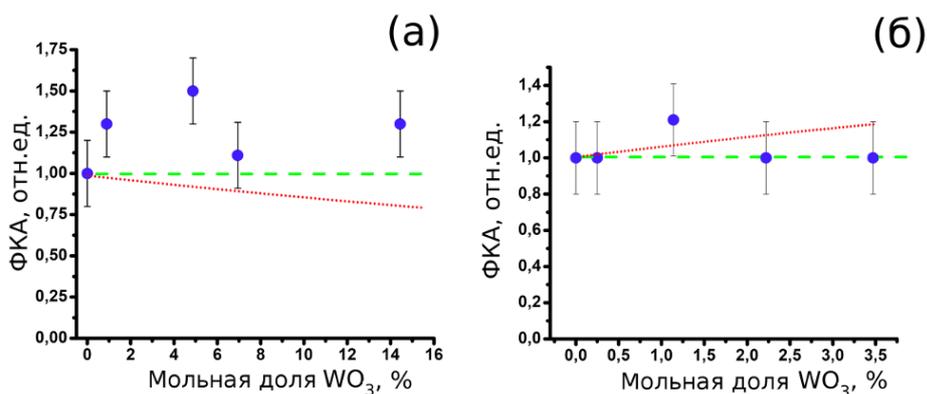


Рисунок 4.30 — Результаты измерения фотокаталитической активности $\text{WO}_3/\text{P25}$ (а) и WO_3/TiO_2 (б) с нормировкой на ФКА исходного диоксида титана

Для изучения морфологии структур оксида вольфрама, присутствующих в образце, были также получены изображения РЭМ, в том числе в обратно рассеянных электронах (режим химического контраста) (рис. 4.29). На полученном изображении выделяются яркие стержнеобразные частицы, состоящие из более тяжелых атомов, нежели их окружение. Это может служить косвенным подтверждением наличия в них вольфрама. Среднюю массовую долю вольфрама в полученных композитах определяли методом РСМА.

Фотокаталитическую активность нанокompозитов WO_3/TiO_2 измеряли аналогично ФКА CuO/TiO_2 . Результаты измерений приведены на рис. 4.30

Было показано, что композиты $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ проявляют более высокую ФКА в УФ-диапазоне по сравнению с исходными препаратами TiO_2 . Данный результат, по всей видимости, объясняется повышением времени жизни фотогенерированных носителей заряда в наночастицах оксида титана за счёт их пространственного разделения.

Более узкий диапазон концентраций в случае препарата mTiO_2 был выбран в связи с тем, что собственная ФКА оксида вольфрама превышает ФКА данного препарата, поэтому в случае высоких концентраций возникает риск получения ложноположительного результата. Меньший эффект от осаждения WO_3 на поверхность mTiO_2 может быть связан с высоким содержанием рентгеноаморфной фазы в этом препарате. Эта фаза может препятствовать эффективному переносу носителей заряда.

Необходимо отметить, что отмеченное выше повышение ФКА наблюдается относительно исходного препарата диоксида титана. Если же провести расчёт по уравнению 4.11, то смесь гидратированного оксида вольфрама и TiO_2 при мольной доле оксида вольфрама 10% должна проявлять ФКА $\sim 85\%$ от исходного TiO_2 даже без учёта эффекта затенения. Итак, наблюдаемое повышение ФКА, по всей видимости, связано со взаимодействием частиц диоксида титана и $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Наличие максимума на концентрационной зависимости ФКА от доли внесённого WO_3 также наблюдается в ряде работ и может объясняться либо снижением поверхности TiO_2 , доступной для фотокаталитических реакций, либо снижением потока света, попадающего на TiO_2 (эффект затенения). В связи с этим было предложено также исследовать влияние пространственного распределения на фотокаталитическую активность нанокompозитов WO_3/TiO_2 .

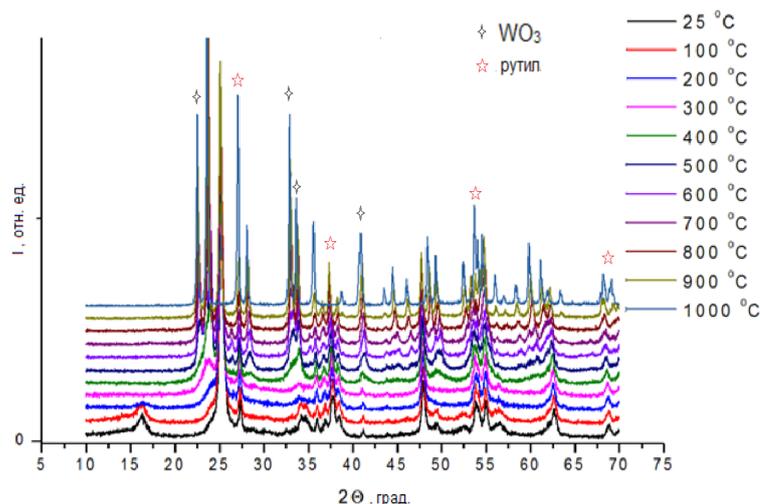


Рисунок 4.31 — Результаты терморентгенографического исследования композита $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$

Дополнительно был проведён эксперимент по нанесению WO_3 аналогичным методом на носитель из мезопористого диоксида кремния. Было установлено, что такой катализатор под воздействием света УФ-диапазона проявляет фотокаталитическую активность на уровне 30% от P25 Degussa, при этом мезопористый диоксид кремния фотокаталитической активностью не обладает, что подтверждено соответствующими измерениями ФКА.

4.3.3 Влияние дополнительных отжигов на свойства нанокompозитов WO_3/TiO_2

Для изучения влияния отжига на препараты, содержащие гидратированный оксид вольфрама, и выбора параметров термической обработки, было проведено соответствующее терморентгенографическое исследование. Нагревание образца происходило от комнатной температуры до 1000°C . Полученные при разных температурах спектры представлены на рис. 4.31. Из приведённых результатов следует, что уже при 200°C происходит полное разложение фазы $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При температуре 300°C - 400°C начинает формироваться моноклинная фаза WO_3 . При этом фазовый переход анатаза в рутил наблюдается начиная с 400°C , что связано, в частности, с большой длительностью терморентгенографического эксперимента. В связи с этим, дальнейшую термическую обработку композитов WO_3/TiO_2 проводили при температуре 500°C .

Для сравнения влияния WO_3 и $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на ФКА композитов, серия препаратов $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{P25}$ была отожжена при 500°C . С помощью рентгенофазового анализа был подтверждён ожидаемый фазовый состав препаратов (см. рис. 4.32). Произошло разложение моногидрата оксида вольфрама (VI) с образованием WO_3 моноклинной сингонии. Спектры диффузного отражения продукта приведены на рис. 4.33а. На них отчётливо наблюдается край поглощения, соответствующий WO_3 . При этом по данным ПЭМ пластинки оксида вольфрама сохранили свою

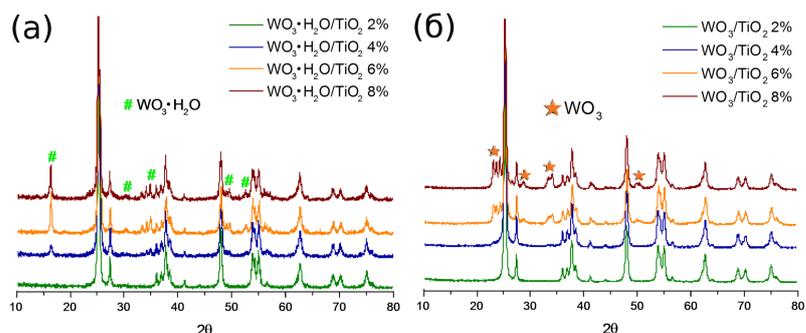


Рисунок 4.32 — Результаты рентгенофазового анализа композитов $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ до (а) и после (б) отжига

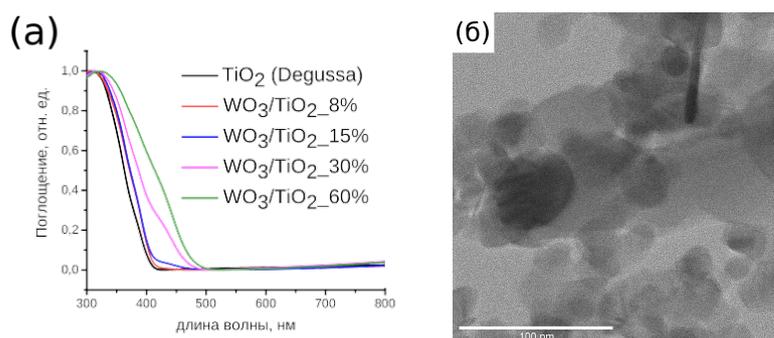


Рисунок 4.33 — Спектры диффузного отражения (а) и ПЭМ (б) препаратов $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ после отжига.

морфологию (рис. 4.33b)

Результаты исследования фотокаталитической активности (рис. 4.34a) показали, что отжиг композитов моногидрата оксида вольфрама приводит к снижению наблюдаемой ФКА. По всей видимости, это связано с тем, что край поглощения $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ расположен в более длинноволновой области спектра (рис. 4.34b).

Для изучения влияния пространственного распределения на ФКА нанокompозитов WO_3/TiO_2 были также проведены синтезы препаратов с аналогичным составом пропиткой метавольфраматом аммония с сублимационной сушкой и последующим отжигом.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, формирования выделенной фазы WO_3 при такой обработке не наблюдается до 8% мольн., что косвенным образом свидетельствует о равно-

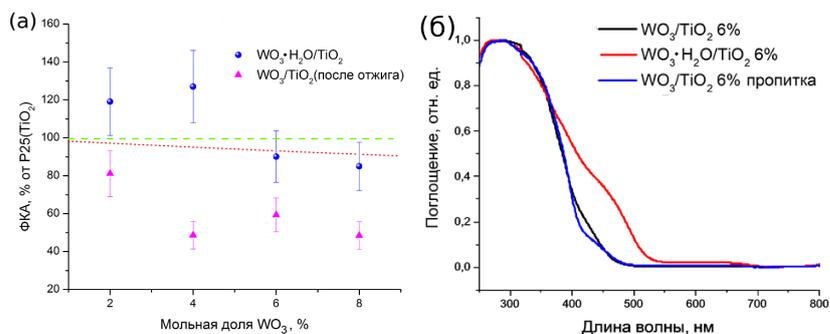


Рисунок 4.34 — (а) Результаты исследования ФКА $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ до и после отжига, (б) Спектры диффузного отражения препаратов $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ до и после отжига

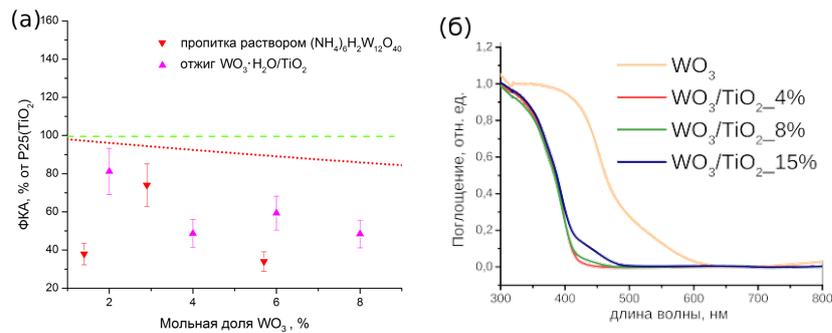


Рисунок 4.35 — (а) Результаты исследования ФКА WO_3/TiO_2 с различной морфологией, (б) спектры диффузного отражения препаратов WO_3/TiO_2 до и после отжига

мерном распределении оксида вольфрама по поверхности препарата TiO_2 . По данным картирования сигнала РСМА, полученного методом ПРЭМ с отдельных наночастиц композита, вольфрам в пределах композита распределён равномерно.

Было показано, что фотокаталитическая активность композитов, полученных этим методом, в пределах погрешности измерения ФКА не отличается от ФКА нанокompозита с пластинчатыми частицами (рис. 4.35а). Это явным образом свидетельствует в пользу предположения о снижении ФКА композитов WO_3/TiO_2 за счёт эффекта затенения, а не за счёт снижения доступной поверхности.

Спектры СДО нанокompозитов, полученных отжигом метавольфрамата аммония, а также спектр чистого WO_3 , полученного тем же методом в тех же условиях, приведены на рис. 4.35б

4.3.4 ФКА нанокompозитов WO_3/TiO_2 и CuO/TiO_2 в видимой области спектра

Фотокаталитическая активность в видимой области спектра была измерена для препаратов CuO/TiO_2 , WO_3/TiO_2 и WO_3/SiO_2 . Кинетические кривые, полученные в ходе эксперимента, представлены на рис. 4.36. Следует отметить, что ни используемый в качестве носителя препарат TiO_2 (P25 Degussa), ни мезопористый SiO_2 не обладают фотокаталитической активностью при измерении в данных условиях. Из полученных результатов следует, что нанокompозит WO_3/TiO_2 демонстрирует заметную ФКА при облучении светом видимого диапазона спектра, в отличие от нанокompозитов CuO/TiO_2 и WO_3/SiO_2 .

Таким образом было показано, что модификация TiO_2 оксидом вольфрама позволяет не только повысить фотокаталитическую активность в УФ-диапазоне, но и получить материал с заметной ФКА под воздействием света видимого диапазона в интервале от 500 до 600 нм.

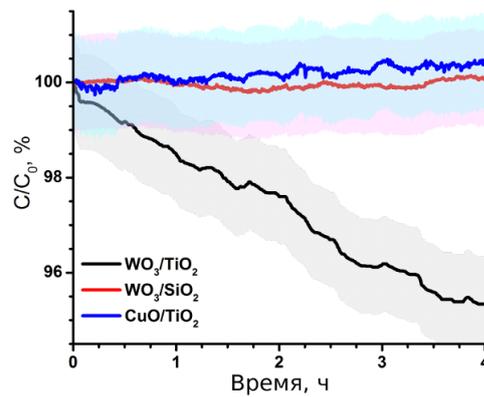


Рисунок 4.36 — Кинетические кривые фотообесцвечивания метилового оранжевого в присутствии указанного катализатора под воздействием видимого света.

4.4 Результаты исследования нанокompозитов Au/TiO₂ и Ag/TiO₂

Изучение нанокompозитов Au/TiO₂ и Ag/TiO₂, полученных пропиткой диоксида титана предварительно синтезированными наночастицами показало, что данный метод кроме своего основного преимущества - узкого распределения частиц по размеру, — имеет существенный недостаток. Этот недостаток заключается в том, что наночастицы металла при попадании в суспензию TiO₂ коагулируют и осаждаются на его поверхности агломератами (см. рис. 4.37). Использование стабилизирующих органических соединений, возможно, помогло бы замедлить этот процесс в достаточной степени, но при этом трудно ожидать контакт металлической частицы непосредственно с диоксидом титана. В связи с этим, дальнейшие исследования проводились с использованием препаратов, полученных восстановлением в растворе в присутствии TiO₂.

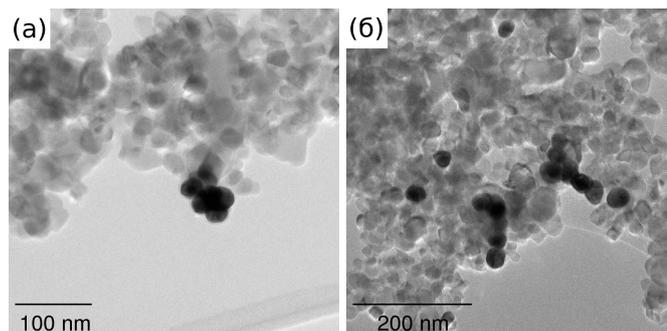


Рисунок 4.37 — Микрофотографии ПЭМ нанокompозитов, полученных пропиткой TiO₂ предварительно синтезированными наночастицами серебра.

В качестве восстановителя использовались цитрат натрия как более слабый восстановитель, способствующий медленному росту частиц, и боргидрид натрия как более сильный восстановитель. В первом случае ожидалось процессы гетерогенного зародышеобразования и роста наночастиц преимущественно на поверхности диоксида титана, в то время как во втором случае ожидалось большое количество более мелких частиц с меньшей вероятностью образования плотного контакта между ними и TiO₂. Исследование полученных препаратов методом РФА показало, что на поверхности диоксида титана действительно сформировались частицы металлов (см.

рис. 4.38а,б).

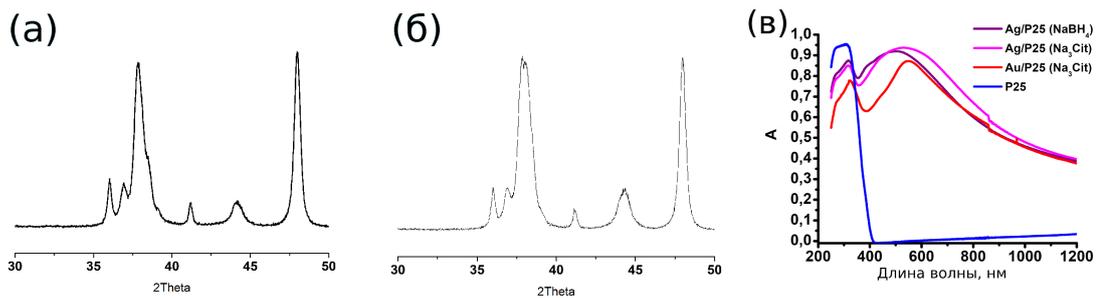
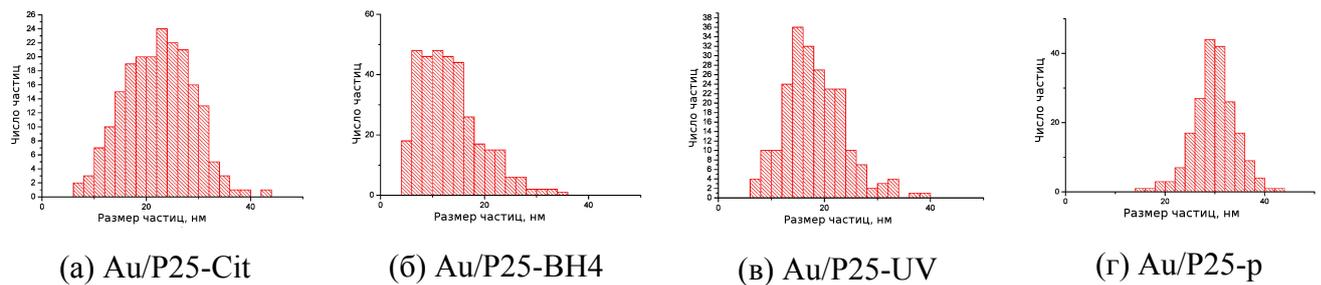


Рисунок 4.38 — (а) и (б) — дифрактограммы нанокompозитов Ag/TiO₂ и Au/TiO₂ соответственно, полученных цитратным методом. (в) — СДО полученных нанокompозитов

По данным оптической спектроскопии диффузного отражения, в спектрах полученных нанокompозитов наблюдается пик в видимой области, обычно приписываемый поверхностному плазмонному резонансу на наночастицах металлов (рис. 4.38в).

Спектроскопия потерь характеристических энергий электронов, проведённая для отдельных наночастиц, позволила обнаружить максимум поглощения, соответствующий по энергии поверхностному плазмонному резонансу наночастиц серебра.



(а) Au/P25-Cit

(б) Au/P25-BH4

(в) Au/P25-UV

(г) Au/P25-p

Рисунок 4.41 — Распределение частиц по размеру, рассчитанное по данным ПЭМ для нанокompозитов Au/TiO₂, полученных восстановлением цитратом натрия (а), боргидридом натрия (б), под воздействием УФ-излучения (в) и пропиткой предварительно синтерированными наночастицами (г).

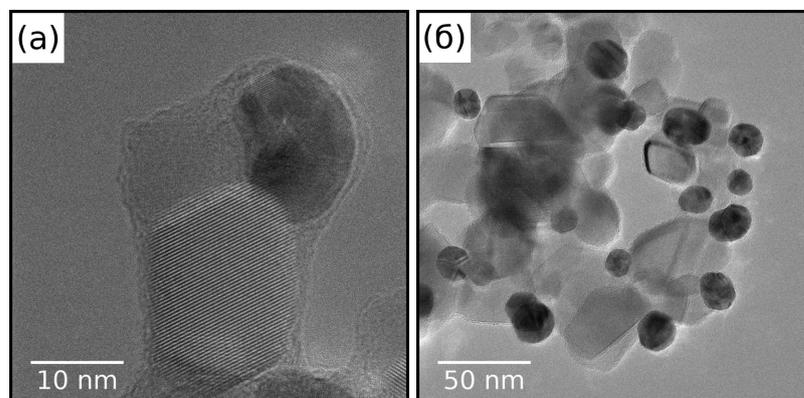


Рисунок 4.39 — Микрофотографии ПЭМ нанокompозитов Ag/TiO₂, полученных восстановлением (а) цитратом натрия и (б) боргидридом натрия.

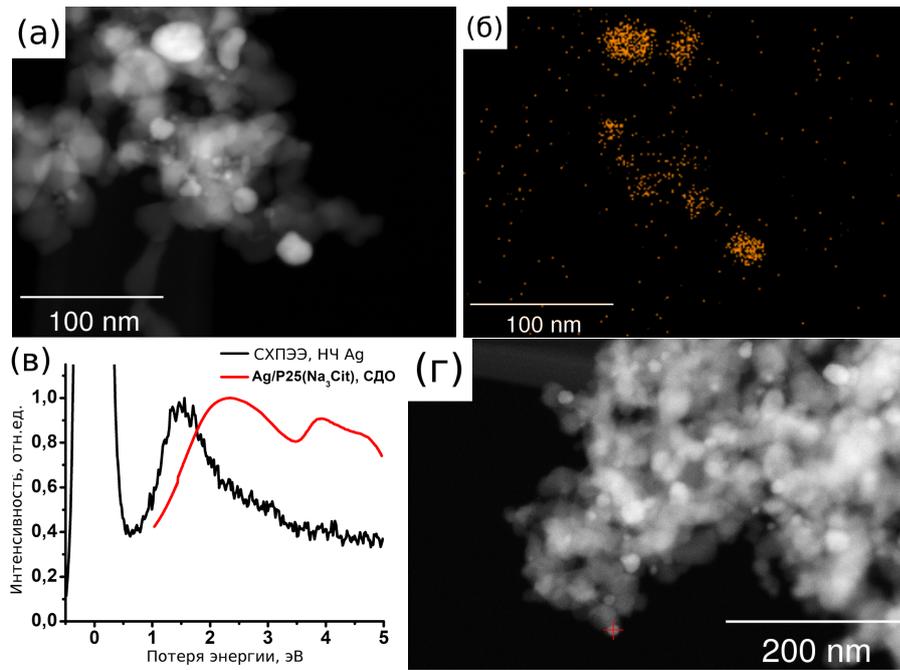


Рисунок 4.40 — Микрофотографии ПРЭМ нанокompозита Ag/TiO₂ (а) и соответствующая ей карта интенсивности испускания линий Ag L_α (б), а также спектр характеристических потерь энергии электронов, полученный с отдельной наночастицы и сопоставленный со спектром диффузного отражения препарата. (в) ПРЭМ-изображение соответствующей области образца, с выделенным участком генерации СХПЭЭ-сигнала.

По данным просвечивающей электронной микроскопии, во всех четырех случаях сформировались наночастицы металлов. На рис. 4.39 приведены примеры микрофотографий наночастиц серебра, полученных восстановлением цитратом натрия и боргидридом натрия в присутствии диоксида титана. На рис. 4.40б показана карта распределения серебра в препарате Ag/TiO₂, полученная методом РСМА в режиме ПРЭМ. Этим же методом было подтверждено отсутствие серы в наночастицах. Кроме того, методом СХПЭЭ в диапазоне энергий, соответствующем оптической области спектра, были проанализированы отдельные наночастицы. Было показано наличие максимума поглощения, соответствующего частотам поверхностного плазмонного резонанса (см. рис.4.40в).

Распределения по размеру для частиц, наблюдаемых на микрофотографиях ПЭМ на примере нанокompозитов Au/P25, представлены на рис. 4.41. В ходе анализа изображений в программном пакете *Gwyddion* [239] использовалось приближение эллиптических частиц и проводилось измерение длин большой и малой осей эллипса. В дальнейшем под размером частиц подразумевается длина большой оси эллипса, описывающего частицу. Наблюдается ожидаемая картина — частицы меньшего размера сформировались в случае восстановления боргидридом натрия (см. таблицу 3). Большое среднее квадратичное отклонение в случае нанокompозитов, полученных пропиткой, особенно в случае препарата Ag/P25-р, связано с упомянутой выше коагуляцией наночастиц металла, которая, в частности, затрудняет анализ размеров частиц. Изменений размеров частиц до и после пропитки не наблюдалось.

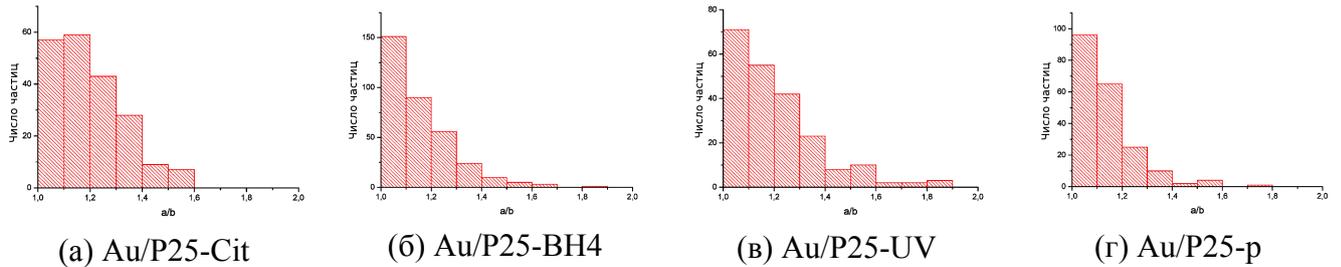


Рисунок 4.42 — Гистограмма отношения длин осей эллипсов, описывающих наночастицы металла для нанокompозитов Au/TiO₂, полученных восстановлением цитратом натрия (а), боргидридом натрия (б), под воздействием УФ-излучения (в) и пропиткой предварительно синтерированными наночастицами (г).

Согласно гистограммам отношений больших и малых осей указанных эллипсов, максимальное отклонение от сферических частиц наблюдается в случае восстановления металлов с использованием цитрата натрия (см. рис. 4.42). Данное отклонение, по всей видимости, вызвано формированием контакта металл-полупроводник с соответствующим изменением формы наночастицы металла на полусферическую.

Таблица 3

Результаты анализа размеров наночастиц методом ПЭМ

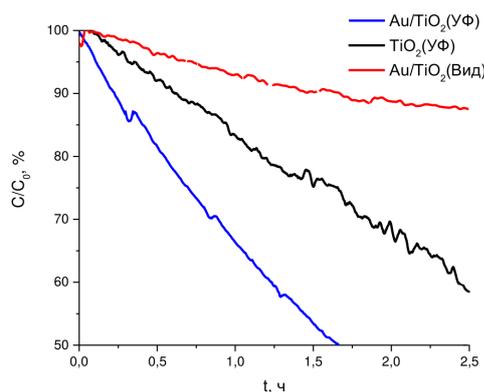
Препарат	Средний размер частиц, нм
Au/P25-Cit	22 ± 7
Au/P25-BH4	13 ± 6
Au/P25-UV	18 ± 6
Au/P25-p	30 ± 4
Ag/P25-Cit	24 ± 10
Ag/P25-BH4	15 ± 5
Ag/P25-UV	35 ± 15
Ag/P25-p	20 ± 9

Полученные композиты демонстрируют высокую фотокаталитическую активность как в воде, так и в буферном растворе. Результаты измерений ФКА в дистиллированной воде и в фосфатном буферном растворе представлены в таблице 4. Из этих данных следует, что для золота и для серебра наблюдается различное изменение ФКА при изменении метода восстановления. Так, при использовании более мягкого восстановителя цитрата натрия были получены препараты Au/TiO₂ с более высокой ФКА, чем в случае использования боргидрида натрия. Такое поведение согласуется с ожидаемым в случае эффективного разделения носителей заряда на контакте металл-полупроводник: более медленное восстановление позволяет получить композит с лучшим контактом, и, следовательно, с более высоким ФКА. В случае с серебром наблюдается противоположная закономерность — более медленное восстановление приводит к снижению ФКА. Это может объясняться наличием омического контакта на интерфейсе Ag/TiO₂ и, соответственно, неэффективным разделением фотогенерированных носителей заряда. Восстановление с использованием УФ-облучения позволило получить препараты с ФКА, близкой к ФКА препаратов, полученных цитратным методом, что согласуется с вышеизложенными соображениями.

Таблица 4

Результаты исследования ФКА нанокompозитов с металлическими наночастицами

Препарат	ФКА, % от P25	
	дистиллят	Фосфатный буферный раствор
Au/P25-Cit	230	270
Au/P25-BH4	180	190
Au/P25-UV	180	280
Ag/P25-Cit	95	—
Ag/P25-BH4	200	—
Ag/P25-UV	100	—

Рисунок 4.43 — Кинетические кривые обесцвечивания метилового оранжевого в присутствии TiO_2 и Au/TiO_2 под воздействием УФ и видимого излучения

Исследование фотокаталитической активности препаратов, полученных пропиткой, не проводилось по причине того, что в водной суспензии данных препаратов наночастицы золота могут отделяться от диоксида титана, что было подтверждено с использованием центрифугирования этих суспензий. Следует отметить, что синтез нанокompозитов с наночастицами металлов путём их восстановления из раствора включает в себя стадию промывания и центрифугирования, при этом наночастицы не отделяются в заметном количестве, что косвенным образом подтверждает наличие устойчивых контактов между наночастицами металла и полупроводника в этом случае.

Кроме того, следует отметить высокую фотокаталитическую активность нанокompозита Au/TiO_2 под воздействием света видимого диапазона (см. рис. 4.43).

Заключение

1. Проведенные по предложенной методике измерения доли рентгеноаморфных фаз в диоксиде титана методом рентгенофазового анализа с применением добавок кристаллического стандарта и аморфного диоксида титана указывают на взаимосвязь количества рентгеноаморфных фаз с методом синтеза материала. Результаты измерения фотокаталитической активности этих препаратов указывают на значительное негативное влияние рентгеноаморфных фаз на фотокаталитическую активность TiO_2 . Впервые показано, что удаление рентгеноаморфных фаз, содержащихся в диоксиде титана, позволяет существенно повысить его фотокаталитическую активность.
2. Предложенные подходы к осаждению наночастиц полупроводников с различным расположением энергетических зон относительно TiO_2 (CuO , WO_3) на диоксид титана приводят к формированию нанокompозитов полупроводник/ TiO_2 . Результаты проведенных оригинальных исследований фотокаталитической активности этих нанокompозитов указывают на не аддитивный характер зависимости их фотокаталитической активности при изменении массовых соотношений диоксид титана/полупроводник. В частности, было показано, что осаждение CuO на диоксид титана приводит к заметному снижению его фотокаталитической активности, в то время как осаждение гидратированного оксида вольфрама — к её повышению.
3. Сравнение фотокаталитической активности композитов $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ и $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ указывает на появление фотокаталитической активности под воздействием видимого света в случае нанокompозитов $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ вследствие взаимного положительного влияния $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ и TiO_2 в таком композите.
4. Сравнением фотокаталитических свойств TiO_2 и нанокompозитов Ag/TiO_2 и Au/TiO_2 показано, что фотокатализаторы металл/ TiO_2 могут обладать высокой фотокаталитической активностью, а также могут проявлять фотокаталитическую активность и при воздействии света видимого диапазона. Было показано, что увеличение фотокаталитической активности под воздействием УФ-излучения, а также появление фотокаталитической активности при воздействии света видимого диапазона на суспензию нанокompозита связано с тем, какой из методов восстановления (цитратом натрия, боргидридом натрия, УФ излучением) использовался при формировании композита металл/ TiO_2 и зависит от работы выхода металла, контактирующего с TiO_2 .

Список сокращений и условных обозначений

- ВЕТ** - Brunauer-Emmett-Teller, именная модель описания изотерм сорбции
- ВЖН** - Barrett-Joyner-Halenda, именная модель описания изотерм сорбции в случае цилиндрических пор малого радиуса
- ДСК** - Дифференциальная сканирующая калориметрия
- ДТРСРП** - Дальняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения (EXAFS)
- МО** - Метилловый оранжевый
- ОКР** - Область когерентного рассеяния
- ПРЭМ** - Просвечивающая растровая электронная микроскопия (STEM)
- ПСРСРП** - Предкраевая структура рентгеновского спектра поглощения (XANES)
- ПЭМ** - Просвечивающая электронная микроскопия (TEM)
- РСМА** - Рентгеноспектральный микроанализ
- РФА** - Рентгенофазовый анализ (XRD)
- РФЭС** - Рентгенофотоэлектронная спектроскопия (XPS)
- РЭМ** - Растровая электронная микроскопия (SEM)
- СДО** - Спектроскопия диффузного отражения (DRS)
- СХПЭЭ** - Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (EELS)
- ТГ** - Термогравиметрия
- ФКА** - Фотокаталитическая активность (PCA)
- ФПР** -Функция попарного распределения атомов (PDF)
- ЭПР** - Электронный парамагнитный резонанс
- ЯМР** - Ядерный магнитный резонанс

Список литературы

1. *Артемьев ЮМ, Рябчук ВК.* Введение в гетерогенный фотокатализ. — Изд-во С.-Петербур. ун-та СПб., 1999.
2. *Parmon V.N.* Photocatalysis as a phenomenon: Aspects of terminology // *Catalysis Today*. — 1997. — Vol. 39, no. 3. — Pp. 137 – 144. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586197000953>.
3. Adsorption and degradation performance of Rhodamine B over BiOBr under monochromatic 532 nm pulsed laser exposure / Mohammed Ashraf Gondal, Xiaofeng Chang, Mohammad Ashraf Ali et al. // *Applied Catalysis A: General*. — 2011. — Vol. 397, no. 1–2. — Pp. 192 – 200. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X11001189>.
4. *Теренин АН.* Избранные труды. Т. 3. Спектроскопия адсорбированных молекул и поверхностных соединений. — Л.: Наука, 1975.
5. *Fujishima A.* Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // *Nature*. — 1972. — jul. — Vol. 238. — Pp. 37–38.
6. Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates / Masakazu Anpo, Takahito Shima, Sukeya Kodama, Yutaka Kubokawa // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1987. — Vol. 91, no. 16. — Pp. 4305–4310. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/j100300a021>.
7. *Tseng I-Hsiang, Chang Wan-Chen, Wu Jeffrey C.S.* Photoreduction of {CO₂} using sol–gel derived titania and titania-supported copper catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2002. — Vol. 37, no. 1. — Pp. 37 – 48. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337301003228>.
8. Selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol and its derivatives into corresponding aldehydes by molecular oxygen on titanium dioxide under visible light irradiation / Shinya Higashimoto, Naoya Kitao, Norio Yoshida et al. // *Journal of Catalysis*. — 2009. — Vol. 266, no. 2. — Pp. 279 – 285. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951709002152>.
9. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using for hydrogen production / Meng Ni, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C. Leung, K. Sumathy // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. — 2007. — Vol. 11, no. 3. — Pp. 401 – 425. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032105000420>.
10. Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over TiO₂ Powder / Okamoto Ken-ichi, Yamamoto Yasunori, Tanaka Hiroki et al. // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. — 1985. — Vol. 58, no. 7. — Pp. 2015–2022. — URL: <http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.58.2015>.

11. Kinetics of Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over Anatase TiO₂ Powder / Okamoto Ken-ichi, Yamamoto Yasunori, Tanaka Hiroki, Itaya Akira // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. — 1985. — Vol. 58, no. 7. — Pp. 2023–2028. — URL: <http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.58.2023>.
12. *Carp O., Huisman C.L., Reller A.* Photoinduced reactivity of titanium dioxide // *Progress in Solid State Chemistry*. — 2004. — Vol. 32, no. 1–2. — Pp. 33 – 177. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079678604000123>.
13. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media / K. Rajeshwar, M.E. Osugi, W. Chanmanee et al. // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. — 2008. — Vol. 9, no. 4. — Pp. 171 – 192. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138955670800083X>.
14. *Ollis David F., Pelizzetti Ezio, Serpone Nick.* Photocatalyzed destruction of water contaminants // *Environmental Science & Technology*. — 1991. — Vol. 25, no. 9. — Pp. 1522–1529. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/es00021a001>.
15. *Puma Gianluca Li, Toepfer Bea, Gora Alexander.* Photocatalytic oxidation of multicomponent systems of herbicides: Scale-up of laboratory kinetics rate data to plant scale // *Catalysis Today*. — 2007. — Vol. 124, no. 3–4. — Pp. 124 – 132. — Advanced Catalytic Oxidation Processes. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586107001940>.
16. Photocatalytic degradation of bentazon by TiO₂ particles / E. Pelizzetti, V. Maurino, C. Minero et al. // *Chemosphere*. — 1989. — Vol. 18, no. 7. — Pp. 1437 – 1445. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0045653589900350>.
17. *Konstantinou Ioannis K., Albanis Triantafyllos A.* Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2003. — Vol. 42, no. 4. — Pp. 319 – 335. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337302002667>.
18. Photocatalytic degradation of lindane, p,p'-DDT and methoxychlor in an aqueous environment / Adriana Zaleska, Jan Hupka, Marek Wiergowski, Marek Biziuk // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. — 2000. — Vol. 135, no. 2–3. — Pp. 213 – 220. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603000002963>.
19. *Lin Chitsan, Lin Kuen-Song.* Photocatalytic oxidation of toxic organohalides with TiO₂/UV: The effects of humic substances and organic mixtures // *Chemosphere*. — 2007. — Vol. 66, no. 10. — Pp. 1872 – 1877. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653506011556>.
20. *Muneer Mohammad, Boxall Colin.* Photocatalyzed degradation of a pesticide derivative glyphosate in aqueous suspensions of titanium dioxide // *International Journal of Photoenergy*. — 2008. — Vol. 2008.

21. Photodegradation of surfactants / Hisao Hidaka, Shinya Yamada, Shinichi Suenaga et al. // *Journal of Molecular Catalysis*. — 1990. — Vol. 59, no. 3. — Pp. 279 – 290. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/030451029085101M>.
22. Vargas Ronald, Núñez Oswaldo. Photocatalytic degradation of oil industry hydrocarbons models at laboratory and at pilot-plant scale // *Solar Energy*. — 2010. — Vol. 84, no. 2. — Pp. 345 – 351. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X09002965>.
23. Nair M., Luo Zhenghao, Heller A. Rates of photocatalytic oxidation of crude oil on salt water on buoyant, cenosphere-attached titanium dioxide // *Industrial and Engineering Chemistry Research; (United States)*. — 1993. — Oct. — Vol. 32:10.
24. Tetzlaff Troy A., , Jenks William S. Stability of Cyanuric Acid to Photocatalytic Degradation // *Organic Letters*. — 1999. — Vol. 1, no. 3. — Pp. 463–466. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ol9906662>.
25. *Yikrazuul*. — Режим доступа: свободный (25.02.2017). URL: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=3469554>.
26. Ao C.H., Lee S.C. Indoor air purification by photocatalyst TiO₂ immobilized on an activated carbon filter installed in an air cleaner // *Chemical Engineering Science*. — 2005. — Vol. 60, no. 1. — Pp. 103 – 109. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250904005020>.
27. Режим доступа: свободный (12.04.2017). URL: <http://www.smiktech.com/>.
28. *Industries Evonik*. AEROSIL - Fumed Silica Technical Overview. — Режим доступа: свободный (12.04.2017). URL: <http://www.aerosil.com/sites/lists/RE/DocumentsSI/Technical-Overview-AEROSIL-Fumed-Silica-EN.pdf>.
29. Mills Andrew, Hunte Stephen Le. An overview of semiconductor photocatalysis // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. — 1997. — Vol. 108, no. 1. — Pp. 1 – 35. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603097001184>.
30. Zhang Hengzhong, Banfield Jillian F. Structural Characteristics and Mechanical and Thermodynamic Properties of Nanocrystalline TiO₂ // *Chemical Reviews*. — 2014. — Vol. 114, no. 19. — Pp. 9613–9644. — PMID: 25026219. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/cr500072j>.
31. Murad Enver. Identification of minor amounts of anatase in kaolins by Raman spectroscopy // *American Mineralogist*. — 1997. — Vol. 82, no. 1-2. — Pp. 203–206. — URL: <http://ammin.geoscienceworld.org/content/82/1-2/203>.
32. Zhang Hengzhong, F. Banfield Jillian. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania // *J. Mater. Chem.* — 1998. — Vol. 8. — Pp. 2073–2076. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/A802619J>.

33. Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile / D Reyes-Coronado, G Rodríguez-Gattorno, M E Espinosa-Pesqueira et al. // *Nanotechnology*. — 2008. — Vol. 19, no. 14. — P. 145605. — URL: <http://stacks.iop.org/0957-4484/19/i=14/a=145605>.
34. Zhang Hengzhong, Banfield Jillian F. New kinetic model for the nanocrystalline anatase-to-rutile transformation revealing rate dependence on number of particles // *American Mineralogist*. — 1999. — Vol. 84, no. 4. — Pp. 528–535. — URL: <http://ammin.geoscienceworld.org/content/84/4/528>.
35. Penn R. Lee, Banfield Jillian F. Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases; insights from nanocrystalline TiO₂ // *American Mineralogist*. — 1998. — Vol. 83, no. 9-10. — Pp. 1077–1082. — URL: <http://ammin.geoscienceworld.org/content/83/9-10/1077>.
36. Zhang Hengzhong, Banfield Jillian F. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂ // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2000. — Vol. 104, no. 15. — Pp. 3481–3487. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jp000499j>.
37. Pankove J. I. (*Jacques I.*). Optical processes in semiconductors. — Englewood Cliffs, N.J. : Prentice-Hall, 1971. — Includes bibliographical references.
38. Serpone N., Lawless D., Khairutdinov R. Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO₂ Particles: Size Quantization versus Direct Transitions in This Indirect Semiconductor? // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1995. — Vol. 99, no. 45. — Pp. 16646–16654. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/j100045a026>.
39. Tauc J., Grigorovici R., Vanacu A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // *Physica Status Solidi B Basic Research*. — 1966. — Vol. 15. — Pp. 627–637.
40. Tauc J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si // *Materials Research Bulletin*. — 1968. — Vol. 3, no. 1. — Pp. 37–46. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025540868900238>.
41. Daude N., Gout C., Jouanin C. Electronic band structure of titanium dioxide // *Phys. Rev. B*. — 1977. — Mar. — Vol. 15. — Pp. 3229–3235. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.15.3229>.
42. Bastow T. J., Doran G., Whitfield H. J. Electron Diffraction and ^{47,49}Ti and ¹⁷O NMR Studies of Natural and Synthetic Brookite // *Chemistry of Materials*. — 2000. — Vol. 12, no. 2. — Pp. 436–439. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/cm990486m>.
43. Phillips James C., Kleinman Leonard. New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules // *Phys. Rev.* — 1959. — Oct. — Vol. 116. — Pp. 287–294. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.116.287>.

44. Ohtani Bunsho, Ogawa Yoshimasa, Nishimoto Seiichi. Photocatalytic Activity of Amorphous-Anatase Mixture of Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 1997. — Vol. 101, no. 19. — Pp. 3746–3752. — URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp962702%2B>.
45. Fingerprints of order and disorder in the electronic and optical properties of crystalline and amorphous TiO₂ / M. Landmann, T. Köhler, S. Köppen et al. // *Phys. Rev. B*. — 2012. — Aug. — Vol. 86. — P. 064201. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.064201>.
46. Zhai Hua-Jin, Wang Lai-Sheng. Probing the Electronic Structure and Band Gap Evolution of Titanium Oxide Clusters (TiO₂)_n- (n = 1-10) Using Photoelectron Spectroscopy // *Journal of the American Chemical Society*. — 2007. — Vol. 129, no. 10. — Pp. 3022–3026. — PMID: 17300196. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja068601z>.
47. Colbeau-Justin C., Kunst M., Huguenin D. Structural influence on charge-carrier lifetimes in TiO₂ powders studied by microwave absorption // *Journal of Materials Science*. — 2003. — Vol. 38, no. 11. — Pp. 2429–2437. — URL: <http://dx.doi.org/10.1023/A:1023905102094>.
48. Study on {ESR} and inter-related properties of vacuum-dehydrated nanotubed titanate acid / Shunli Zhang, Wei Li, Zhensheng Jin et al. // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2004. — Vol. 177, no. 4–5. — Pp. 1365 – 1371. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459603006406>.
49. Poznyak S.K, Kokorin A.I, Kulak A.I. Effect of electron and hole acceptors on the photoelectrochemical behaviour of nanocrystalline microporous TiO₂ electrodes // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. — 1998. — Vol. 442, no. 1–2. — Pp. 99 – 105. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072897004580>.
50. Pedraza Francisco, Vazquez Armando. Obtention of TiO₂ rutile at room temperature through direct Oxidation of TiCl₃ // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 1999. — Vol. 60, no. 4. — Pp. 445 – 448. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369798003151>.
51. Cassaignon Sophie, Koelsch Magali, Jolivet Jean-Pierre. Selective synthesis of brookite, anatase and rutile nanoparticles: thermolysis of TiCl₄ in aqueous nitric acid // *Journal of Materials Science*. — 2007. — Vol. 42, no. 16. — Pp. 6689–6695. — URL: <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-007-1496-y>.
52. Synthesis of excellent visible-light responsive TiO₂ - N photocatalyst by a homogeneous precipitation-solvothermal process / Shu Yin, Yohei Aita, Masakazu Komatsu et al. // *J. Mater. Chem*. — 2005. — Vol. 15. — Pp. 674–682. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/B413377C>.
53. Livage J., Henry M., Sanchez C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides // *Progress in Solid State Chemistry*. — 1988. — Vol. 18, no. 4. — Pp. 259 – 341. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0079678688900052>.

54. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks / P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese et al. // *Nature*. — 1998. — Vol. 396, no. 6707. — Pp. 152–155. — cited By 2033. URL: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0032511881&doi=10.1038%2f24132&partnerID=40&md5=99d3b18860da523b4a84fcefd738d45>.
55. Zhang Rubing, Gao Lian. Preparation of nanosized titania by hydrolysis of alkoxide titanium in micelles // *Materials Research Bulletin*. — 2002. — Vol. 37, no. 9. — Pp. 1659 – 1666. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540802008176>.
56. Synthesis and photocatalytic properties of fibrous titania by solvothermal reactions / Shu Yin, Yoshinobu Fujishiro, Jihuai Wu et al. // *Journal of Materials Processing Technology*. — 2003. — Vol. 137, no. 1–3. — Pp. 45 – 48. — {IUMRS} {BB}. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013602010658>.
57. Synthesis of nanocrystalline TiO₂ powders from aqueous TiOSO₄ solutions under hydrothermal conditions / Yurii V Kolen'ko, Alexander A Burukhin, Bulat R Churagulov, Nikolai N Oleynikov // *Materials Letters*. — 2003. — Vol. 57, no. 5–6. — Pp. 1124 – 1129. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X02009436>.
58. Hydrothermal synthesis of nanocrystalline anatase from aqueous solutions of titanyl sulfate for photocatalytic applications / V. D. Maksimov, A. S. Shaporev, V. K. Ivanov et al. // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. — 2009. — Vol. 43, no. 5. — P. 713. — URL: <http://dx.doi.org/10.1134/S0040579509050169>.
59. Hydrothermal synthesis of efficient TiO₂-based photocatalysts / V. K. Ivanov, V. D. Maksimov, A. S. Shaporev et al. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. — 2010. — Vol. 55, no. 2. — Pp. 150–154. — URL: <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023610020026>.
60. Synthesis of superfine titania via high-temperature hydrolysis of titanium(IV) bis(ammonium lactato) dihydroxide / D. A. Matolygina, A. E. Baranchikov, V. K. Ivanov, Yu. D. Tret'yakov // *Doklady Chemistry*. — 2011. — Vol. 441, no. 2. — Pp. 361–364. — URL: <http://dx.doi.org/10.1134/S0012500811120019>.
61. Pseudo-Cube Shaped Brookite (TiO₂) Nanocrystals Synthesized by an Oleate-Modified Hydrothermal Growth Method / Yukiaki Ohno, Koji Tomita, Yukihiro Komatsubara et al. // *Crystal Growth & Design*. — 2011. — Vol. 11, no. 11. — Pp. 4831–4836. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/cg2006265>.
62. Hydrothermal synthesis of TiO₂ nano-particles using novel water-soluble titanium complexes / Koji Tomita, Makoto Kobayashi, Valery Petrykin et al. // *Journal of Materials Science*. — 2008. — Vol. 43, no. 7. — Pp. 2217–2221. — URL: <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-007-2113-9>.
63. Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline ZrO₂, TiO₂, NiFe₂O₄ and Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ powders / Pavel E. Meskin, Vladimir K. Ivanov, Alexander E. Barantchikov

- et al. // *Ultrasonics Sonochemistry*. — 2006. — Vol. 13, no. 1. — Pp. 47 – 53. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417705000039>.
64. Hydrothermal/microwave and hydrothermal/ultrasonic synthesis of nanocrystalline titania, zirconia, and hafnia / P. E. Meskin, A. I. Gavrilov, V. D. Maksimov et al. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. — 2007. — Vol. 52, no. 11. — Pp. 1648–1656. — URL: <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023607110022>.
65. Photocatalytic activity of nanostructured titanium dioxide from diffusion flame synthesis / Anna Moiseev, Fei Qi, Joachim Deubener, Alfred Weber // *Chemical Engineering Journal*. — 2011. — Vol. 170, no. 1. — Pp. 308 – 315. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711003627>.
66. *Trommer Rafael M, Bergmann Carlos P et al.* Flame Spray Technology. — Springer, 2015.
67. Preparation of nanocrystalline titania powder via aerosol pyrolysis of titanium tetrabutoxide / PP Ahonen, EI Kauppinen, JC Joubert et al. // *Journal of materials research*. — 1999. — Vol. 14, no. 10. — Pp. 3938–3948.
68. *Akhtar M. Kamal, Xiong Yun, Pratsinis Sotiris E.* Vapor synthesis of titania powder by titanium tetrachloride oxidation // *Journal of Aerosol Science*. — 1991. — Vol. 22. — Pp. S35 – S38. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002185020580028X>.
69. Titania Polymorphs by Soft Chemistry: Is There a Common Structural Pattern? / Milen Gateshki, Shu Yin, Yang Ren, Valeri Petkov // *Chemistry of Materials*. — 2007. — Vol. 19, no. 10. — Pp. 2512–2518. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/cm0630587>.
70. Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO₂ using amorphous phase TiO₂ / Hengbo Yin, Yuji Wada, Takayuki Kitamura et al. // *Journal of Materials Chemistry*. — 2001. — Vol. 11, no. 6. — Pp. 1694–1703.
71. Preparation of stable anatase-type TiO₂ and its photocatalytic performance / M Inagaki, Y Nakazawa, M Hirano et al. // *International Journal of Inorganic Materials*. — 2001. — Vol. 3, no. 7. — Pp. 809 – 811. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1466604901001763>.
72. *Yanagisawa Kazumichi, Ovenstone James.* Crystallization of Anatase from Amorphous Titania Using the Hydrothermal Technique: Effects of Starting Material and Temperature // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 1999. — Vol. 103, no. 37. — Pp. 7781–7787. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jp990521c>.
73. *Yanagisawa Kazumichi, Ioku Koji, Yamasaki Nakamichi.* Formation of Anatase Porous Ceramics by Hydrothermal Hot-Pressing of Amorphous Titania Spheres // *Journal of the American Ceramic Society*. — 1997. — Vol. 80, no. 5. — Pp. 1303–1306. — URL: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02982.x>.

74. Zhang Hengzhong, Banfield Jillian F. Kinetics of Crystallization and Crystal Growth of Nanocrystalline Anatase in Nanometer-Sized Amorphous Titania // *Chemistry of Materials*. — 2002. — Vol. 14, no. 10. — Pp. 4145–4154. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/cm020072k>.
75. Zhang Hengzhong, Finnegan Michael, Banfield Jillian F. Preparing Single-Phase Nanocrystalline Anatase from Amorphous Titania with Particle Sizes Tailored by Temperature // *Nano Letters*. — 2001. — Vol. 1, no. 2. — Pp. 81–85. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/nl0055198>.
76. Nonstoichiometry, amorphicity and microstructural evolution during phase transformations of photocatalytic titania powders / Suo Hon Lim, Clemens Ritter, Yang Ping et al. // *Journal of Applied Crystallography*. — 2009. — Oct. — Vol. 42, no. 5. — Pp. 917–924. — URL: <https://doi.org/10.1107/S0021889809031021>.
77. Zhang Hengzhong, Banfield Jillian F. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates Insights from TiO₂ // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2000. — Vol. 104, no. 15. — Pp. 3481–3487. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jp000499j>.
78. Zhou Ya, Fichtorn Kristen A. Microscopic View of Nucleation in the Anatase-to-Rutile Transformation // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2012. — Vol. 116, no. 14. — Pp. 8314–8321. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jp301228x>.
79. Zhang Hengzhong, Banfield Jillian F. Phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation // *Journal of Materials Research*. — 2000. — Vol. 15, no. 02. — Pp. 437–448.
80. Zhang Hengzhong, Banfield Jillian F. Size Dependence of the Kinetic Rate Constant for Phase Transformation in TiO₂ Nanoparticles // *Chemistry of Materials*. — 2005. — Vol. 17, no. 13. — Pp. 3421–3425. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/cm0508423>.
81. ¹H NMR spectroscopy of titania. Chemical shift assignments for hydroxy groups in crystalline and amorphous forms of TiO₂ / Mark Crocker, Ruud H. M. Herold, Antonio E. Wilson et al. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* — 1996. — Vol. 92. — Pp. 2791–2798. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/FT9969202791>.
82. Guettaï N., Amar H. Ait. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study // *Desalination*. — 2005. — Vol. 185, no. 1. — Pp. 427 – 437. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916405006478>.
83. Am(III) sorption onto TiO₂ samples with different crystallinity and varying pore size distributions / Nadezda N. Gracheva, Anna Yu. Romanchuk, Eugene A. Smirnov et al. // *Applied Geochemistry*. — 2014. — Vol. 42. — Pp. 69 – 76. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292714000080>.

84. Relationship between surface hydroxyl groups and liquid-phase photocatalytic activity of titanium dioxide / Wenjuan Li, Dandan Du, Tingjiang Yan et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2015. — Vol. 444. — Pp. 42 – 48. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979714010054>.
85. *Kellum Gene E, Smith Robert Carl*. Determination of water, silanol, and strained siloxane on silica surfaces // *Analytical Chemistry*. — 1967. — Vol. 39, no. 3. — Pp. 341–345.
86. *Smith ROBERT C, Kellum GENE E*. Modified Karl Fischer Titration for Determination of Water in Presence of Silanol and Other Interfering Materials. // *Analytical Chemistry*. — 1966. — Vol. 38, no. 1. — Pp. 67–72.
87. OH Surface Density of SiO₂ and TiO₂ by Thermogravimetric Analysis / Roger Mueller, Hendrik K. Kammler, Karsten Wegner, Sotiris E. Pratsinis // *Langmuir*. — 2003. — Vol. 19, no. 1. — Pp. 160–165. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/la025785w>.
88. *Boehm H. P., Herrmann M*. Über die Chemie der Oberfläche des Titandioxids. I. Bestimmung des aktiven Wasserstoffs, thermische Entwässerung und Rehydroxylierung // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. — 1967. — Vol. 352, no. 3-4. — Pp. 156–167. — URL: <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19673520306>.
89. *Mathias Johann, Wannemacher Gerhard*. Basic characteristics and applications of aerosil // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 1988. — Vol. 125, no. 1. — Pp. 61 – 68. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979788900549>.
90. *Henderson Michael A*. A surface science perspective on photocatalysis // *Surface Science Reports*. — 2011. — Vol. 66, no. 6–7. — Pp. 185 – 297. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572911000100>.
91. *Diebold Ulrike*. The surface science of titanium dioxide // *Surface Science Reports*. — 2003. — Vol. 48, no. 5–8. — Pp. 53 – 229. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572902001000>.
92. *Fujishima Akira, Rao Tata N., Tryk Donald A*. Titanium dioxide photocatalysis // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. — 2000. — Vol. 1, no. 1. — Pp. 1 – 21. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1389556700000022>.
93. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis / Michael R. Hoffmann, Scot T. Martin, Wonyong. Choi, Detlef W. Bahnemann // *Chemical Reviews*. — 1995. — Vol. 95, no. 1. — Pp. 69–96. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/cr00033a004>.
94. 1,2-Diolates of titanium as suitable precursors for the preparation of photoactive high surface titania / L. Saadoun, J.A. Ayllón, J. Jiménez-Becerril et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 1999. — Vol. 21, no. 4. — Pp. 269 – 277. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337399000314>.

95. The influence of surface properties on the photocatalytic activity of nanostructured TiO₂ / King Lun Yeung, Sze Tai Yau, A. Javier Maira et al. // *Journal of Catalysis*. — 2003. — Vol. 219, no. 1. — Pp. 107 – 116. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951703001878>.
96. Influence of crystallinity and {OH} surface density on the photocatalytic activity of TiO₂ powders / Agatino Di Paola, Marianna Bellardita, Leonardo Palmisano et al. // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. — 2014. — Vol. 273. — Pp. 59 – 67. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S101060301300419X>.
97. EPR Study of the Surface Characteristics of Nanostructured TiO₂ under UV Irradiation / Juan M. Coronado, A. Javier Maira, José Carlos Conesa et al. // *Langmuir*. — 2001. — Vol. 17, no. 17. — Pp. 5368–5374. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/la010153f>.
98. Gas-phase photo-oxidation of toluene using nanometer-size TiO₂ catalysts / A.J. Maira, K.L. Yeung, J. Soria et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2001. — Vol. 29, no. 4. — Pp. 327 – 336. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337300002113>.
99. Hathway Timothy, Jenks William S. Effects of sintering of TiO₂ particles on the mechanisms of photocatalytic degradation of organic molecules in water // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. — 2008. — Vol. 200, no. 2–3. — Pp. 216–224. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603008003092>.
100. Size Effects in Gas-Phase Photo-oxidation of Trichloroethylene Using Nanometer-Sized TiO₂ Catalysts / A.J. Maira, K.L. Yeung, C.Y. Lee et al. // *Journal of Catalysis*. — 2000. — Vol. 192, no. 1. — Pp. 185 – 196. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951700928380>.
101. The influence of crystallite size and crystallinity of anatase nanoparticles on the photo-degradation of phenol / Xueqin Wang, Lasse Sør, Ren Su et al. // *Journal of Catalysis*. — 2014. — Vol. 310, no. 0. — Pp. 100 – 108. — Special issue on Photocatalysis and Photoelectrolysis. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951713001589>.
102. Kaneko M, Okura I. Photocatalysis: Science and Technology. — New York: Kodansha and Springer, 2002.
103. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test / B. Ohtani, O.O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. — 2010. — Vol. 216, no. 2–3. — Pp. 179– 182. — 3rd International Conference on Semiconductor Photochemistry, SP-3, April, 2010, Glasgow {UK}. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603010002959>.
104. Characterization of nanosized partly crystalline photocatalysts / Henrik Jensen, Karsten D. Joensen, Jens-Erik Jørgensen et al. // *Journal of Nanoparticle Research*. — 2004. — Vol. 6, no. 5. — Pp. 519–526. — URL: <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-004-1714-3>.

105. Fully quantitative X-ray characterisation of Evonik Aeroxide TiO₂ P25® / D.M. Tobaldi, R.C. Pullar, M.P. Seabra, J.A. Labrincha // *Materials Letters*. — 2014. — Vol. 122, no. 0. — Pp. 345 – 347. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X1400278X>.
106. *Gratzel Michael*. Properties and applications of nanocrystalline electronic junctions. — 2000. — Vol. 3. — Pp. 527–553.
107. *Tanaka Keiichi, Capule Mario F.V., Hisanaga Teruaki*. Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action // *Chemical Physics Letters*. — 1991. — Vol. 187, no. 1–2. — Pp. 73–76. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000926149190486S>.
108. Cobalt Ion-Doped TiO₂ Photocatalyst Response to Visible Light / Mitsunobu Iwasaki, Masayoshi Hara, Hiromi Kawada et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2000. — Vol. 224, no. 1. — Pp. 202 – 204. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979799966948>.
109. *Choi Wonyong, Termin Andreas, Hoffmann Michael R*. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1994. — Vol. 98, no. 51. — Pp. 13669–13679. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/j100102a038>.
110. Photoinduced Formation of Defects and Nitrogen Stabilization of Color Centers in N-Doped Titanium Dioxide / A. V. Emeline, N. V. Sheremetyeva, N. V. Khomchenko et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2007. — Vol. 111, no. 30. — Pp. 11456–11462. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jp071181v>.
111. Preparation of Nanocrystalline Nitrogen-doped Mesoporous Titanium Dioxide / Irina V. Kolesnik, Galina S. Chebotaeva, Lada V. Yashina et al. // *Mendeleev Communications*. — 2013. — Vol. 23, no. 1. — Pp. 11 – 13. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959943613000047>.
112. *Park Jong Hyeok, Kim Sungwook, Bard Allen J*. Novel Carbon-Doped TiO₂ Nanotube Arrays with High Aspect Ratios for Efficient Solar Water Splitting // *Nano Letters*. — 2006. — Vol. 6, no. 1. — Pp. 24–28. — PMID: 16402781. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/nl051807y>.
113. Innovative visible light-activated sulfur doped TiO₂ films for water treatment / Changseok Han, Miguel Pelaez, Vlassis Likodimos et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2011. — Vol. 107, no. 1–2. — Pp. 77 – 87. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337311003158>.
114. *Abe Ryu*. Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. — 2010. — Vol. 11, no. 4. — Pp. 179 – 209. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1389556711000050>.

115. Visible Light-Induced Degradation of Carbon Tetrachloride on Dye-Sensitized TiO₂ / Young-min Cho, Wonyong Choi, Chung-Hak Lee et al. // *Environmental Science & Technology*. — 2001. — Vol. 35, no. 5. — Pp. 966–970. — PMID: 11351543. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/es001245e>.
116. Comment on "Measurement of Ultrafast Photoinduced Electron Transfer from Chemically Anchored Ru-Dye Molecules into Empty Electronic States in a Colloidal Anatase TiO₂ Film-/ Jacques E Moser, Dimitrios Noukakis, Udo Bach et al. // *Journal of Physical Chemistry B*. — 1998. — Vol. 102. — Pp. 3649–3650.
117. Photochemical cleavage of water by photocatalysis / Enrico Borgarello, John Kiwi, Ezio Pelizzetti et al. // *Nature*. — 1981. — Vol. 289, no. 5794. — Pp. 158–160.
118. Janus Au-TiO₂ Photocatalysts with Strong Localization of Plasmonic Near-Fields for Efficient Visible-Light Hydrogen Generation / Zhi Wei Seh, Shuhua Liu, Michelle Low et al. // *Advanced Materials*. — 2012. — Vol. 24, no. 17. — Pp. 2310–2314. — URL: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201104241>.
119. A Yolk@Shell Nanoarchitecture for Au/TiO₂ Catalysts / Ilkeun Lee, Ji Bong Joo, Yadong Yin, Francisco Zaera // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2011. — Vol. 50, no. 43. — Pp. 10208–10211. — URL: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201007660>.
120. Hirakawa Tsutomu, Kamat Prashant V. Photoinduced Electron Storage and Surface Plasmon Modulation in Ag@TiO₂ Clusters // *Langmuir*. — 2004. — Vol. 20, no. 14. — Pp. 5645–5647. — PMID: 16459570. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/la048874c>.
121. Брандт Николай Борисович, Кульбачинский Владимир Анатольевич. Квазичастицы в физике конденсированного состояния. — Физматлит М., 2005.
122. Kim Franklin, Song Jae Hee, Yang Peidong. Photochemical Synthesis of Gold Nanorods // *Journal of the American Chemical Society*. — 2002. — Vol. 124, no. 48. — Pp. 14316–14317. — PMID: 12452700. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja028110o>.
123. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles / J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith et al. // *The Journal of Chemical Physics*. — 2002. — Vol. 116, no. 15. — Pp. 6755–6759. — URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1462610>.
124. Atay Tolga, Song Jung-Hoon, Nurmikko Arto V. Strongly Interacting Plasmon Nanoparticle Pairs: From Dipole-Dipole Interaction to Conductively Coupled Regime // *Nano Letters*. — 2004. — Vol. 4, no. 9. — Pp. 1627–1631. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/nl049215n>.
125. Photocatalytic Activity Enhanced by Plasmonic Resonant Energy Transfer from Metal to Semiconductor / Scott K. Cushing, Jiangtian Li, Fanke Meng et al. // *Journal of the American Chemical Society*. — 2012. — Vol. 134, no. 36. — Pp. 15033–15041. — PMID: 22891916. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja305603t>.

126. Spatially Mapping Energy Transfer from Single Plasmonic Particles to Semiconductor Substrates via STEM/EELS / Guoliang Li, Charles Cherqui, Nicholas W. Bigelow et al. // *Nano Letters*. — 2015. — Vol. 15, no. 5. — Pp. 3465–3471. — PMID: 25845028. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00802>.
127. *Tian Yang, Tatsuma Tetsu*. Mechanisms and Applications of Plasmon-Induced Charge Separation at TiO₂ Films Loaded with Gold Nanoparticles // *Journal of the American Chemical Society*. — 2005. — Vol. 127, no. 20. — Pp. 7632–7637. — PMID: 15898815. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja042192u>.
128. Ultrafast Plasmon-Induced Electron Transfer from Gold Nanodots into TiO₂ Nanoparticles / Akihiro Furube, Luchao Du, Kohjiro Hara et al. // *Journal of the American Chemical Society*. — 2007. — Vol. 129, no. 48. — Pp. 14852–14853. — PMID: 17994750. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja076134v>.
129. Strong Coupling between ZnO Excitons and Localized Surface Plasmons of Silver Nanoparticles Studied by STEM-EELS / Jiake Wei, Nan Jiang, Jia Xu et al. // *Nano Letters*. — 2015. — Vol. 15, no. 9. — Pp. 5926–5931. — PMID: 26237659. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02030>.
130. Nanoscale mapping of plasmon and exciton in ZnO tetrapods coupled with Au nanoparticles / Giovanni Bertoni, Filippo Fabbri, Marco Villani et al. // *Scientific reports*. — 2016. — Vol. 6.
131. Band alignment of rutile and anatase TiO₂ / D.O. Scanlon, C.W. Dunnill, J. Buckeridge et al. // *Nature Materials*. — 2013. — Vol. 12, no. 9. — Pp. 798–801. — cited By 544. URL: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84883141002&doi=10.1038%2Fnmnat3697&partnerID=40&md5=cf3a37f040a378c422db114f675c830a>.
132. How the Anatase-to-Rutile Ratio Influences the Photoreactivity of TiO₂ / Ren Su, Ralf Bechstein, Lasse Sø et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2011. — Vol. 115, no. 49. — Pp. 24287–24292. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jp2086768>.
133. Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides / Mark T Greiner, Michael G Heiland, Wing-Man Tang et al. // *Nature materials*. — 2012. — Vol. 11, no. 1. — Pp. 76–81.
134. *Serpone N., Emeline A. V.* Semiconductor Photocatalysis - Past, Present, and Future Outlook // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2012. — Vol. 3, no. 5. — Pp. 673–677. — PMID: 26286164. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jz300071j>.
135. *Serpone Nick, Borgarello Enrico, Gratzel Michael.* Visible light induced generation of hydrogen from H₂S in mixed semiconductor dispersions; improved efficiency through inter-particle electron transfer // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* — 1984. — Pp. 342–344. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C39840000342>.

136. *Evans J. E., Springer K. W., Zhang J. Z.* Femtosecond studies of interparticle electron transfer in a coupled CdS-TiO₂ colloidal system // *The Journal of Chemical Physics*. — 1994. — Vol. 101, no. 7. — Pp. 6222–6225. — URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.468376>.
137. *Robert Didier.* Photosensitization of TiO₂ by M_xO_y and M_xS_y nanoparticles for heterogeneous photocatalysis applications // *Catalysis Today*. — 2007. — Vol. 122, no. 1–2. — Pp. 20 – 26. — Materials, Applications and Processes in Photocatalysis. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586107000545>.
138. Photocatalytic oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in the presence of ozone under irradiation with {UV} and visible light / D. Tomova, V. Iliev, S. Rakovsky et al. // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. — 2012. — Vol. 231, no. 1. — Pp. 1 – 8. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603011005107>.
139. *Yang Xiujuan, Tamai Naoto.* How fast is interfacial hole transfer? In situ monitoring of carrier dynamics in anatase TiO₂ nanoparticles by femtosecond laser spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2001. — Vol. 3. — Pp. 3393–3398. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/B101721G>.
140. Role of Surface/Interfacial Cu²⁺ Sites in the Photocatalytic Activity of Coupled CuO-TiO₂ Nanocomposites / Gonghu Li, Nada M. Dimitrijevic, Le Chen et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2008. — Vol. 112, no. 48. — Pp. 19040–19044. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jp8068392>.
141. *Bandara J., Udawatta C. P. K., Rajapakse C. S. K.* Highly stable CuO incorporated TiO₂ catalyst for photocatalytic hydrogen production from H₂O // *Photochem. Photobiol. Sci.* — 2005. — Vol. 4. — Pp. 857–861. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/B507816D>.
142. *Moniz Savio J. A., Tang Junwang.* Charge Transfer and Photocatalytic Activity in CuO/TiO₂ Nanoparticle Heterojunctions Synthesised through a Rapid, One-Pot, Microwave Solvothermal Route // *ChemCatChem*. — 2015. — Vol. 7, no. 11. — Pp. 1659–1667. — URL: <http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201500315>.
143. CuO nano-whiskers: Electrodeposition, Raman analysis, photoluminescence study and photocatalytic activity / Nillohit Mukherjee, Bibhutibhushan Show, Swarup Kumar Maji et al. // *Materials Letters*. — 2011. — Vol. 65, no. 21–22. — Pp. 3248 – 3250. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X11007865>.
144. *Zhu Jun, Qian Xuefeng.* From 2-D CuO nanosheets to 3-D hollow nanospheres: interface-assisted synthesis, surface photovoltage properties and photocatalytic activity // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2010. — Vol. 183, no. 7. — Pp. 1632 – 1639. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459610002045>.
145. Synthesis and photocatalytic activity of WO₃ nanoparticles prepared by the arc discharge method in deionized water / AA Ashkarran, MM Ahadian, SA Mahdavi Ardakani et al. // *Nanotechnology*. — 2008. — Vol. 19, no. 19. — P. 195709.

146. *Amano Fumiaki, Ishinaga Eri, Yamakata Akira*. Effect of Particle Size on the Photocatalytic Activity of WO₃ Particles for Water Oxidation // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2013. — Vol. 117, no. 44. — Pp. 22584–22590. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jp408446u>.
147. *Kim Jungwon, Lee Chul Wee, Choi Wonyong*. Platinized WO₃ as an Environmental Photocatalyst that Generates OH Radicals under Visible Light // *Environmental Science & Technology*. — 2010. — Vol. 44, no. 17. — Pp. 6849–6854. — PMID: 20698551. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/es101981r>.
148. *Bamwenda Gratian R, Arakawa Hironori*. The visible light induced photocatalytic activity of tungsten trioxide powders // *Applied Catalysis A: General*. — 2001. — Vol. 210, no. 1–2. — Pp. 181 – 191. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X00007961>.
149. *Ramāns GM, Gabrusenoks JV, Veispāls AA*. Structure of tungstic acids and amorphous and crystalline WO₃ thin films // *physica status solidi (a)*. — 1982. — Vol. 74, no. 1.
150. Preparation and Improved Photocatalytic Activity of WO₃·0.33H₂O Nanonetworks / Xiaoyu He, Chenguo Hu, Qianning Yi et al. // *Catalysis Letters*. — 2012. — Vol. 142, no. 5. — Pp. 637–645. — URL: <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-012-0785-5>.
151. Visible Light Photocatalysis with c-WO_{3-x}/WO₃*H₂O Nanoheterostructures In Situ Formed in Mesoporous Polycarbosilane-Siloxane Polymer / Mahdi Seifollahi Bazarjani, Mirabbos Hojamberdiev, Koji Morita et al. // *Journal of the American Chemical Society*. — 2013. — Vol. 135, no. 11. — Pp. 4467–4475. — PMID: 23421377. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja3126678>.
152. TiO₂ and WO₃ semiconductor particles in contact: photochemical reduction of WO₃ to the non-stoichiometric blue form / K Tennakone, O A Ileperuma, J M S Bandara, W C B Kiridena // *Semiconductor Science and Technology*. — 1992. — Vol. 7, no. 3. — P. 423. — URL: <http://stacks.iop.org/0268-1242/7/i=3/a=025>.
153. *Enríquez M.A., Dorémieux-Morin C., Fraissard J*. Application of the nuclear magnetic resonance to the study of the superficial constitutive water of rutile // *Applications of Surface Science*. — 1980. — Vol. 5, no. 2. — Pp. 180 – 196. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378596380901518>.
154. Atomic-scale structure of amorphous TiO₂ by electron, X-ray diffraction and reverse Monte Carlo simulations / V Petkov, G Holzhüter, U Troge et al. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 1998. — Vol. 231, no. 1–2. — Pp. 17 – 30. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309398004189>.
155. Influence of Amorphous TiO_{2-x} on Titania Nanoparticle Growth and Anatase-to-Rutile Transformation / Jesús Sanz, Javier Soria, Isabel Sobrados et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2012. — Vol. 116, no. 8. — Pp. 5110–5115. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jp2112044>.

156. *Kim Namjun, Stebbins Jonathan F.* Structure of Amorphous Tantalum Oxide and Titania-Doped Tantalum: ^{17}O NMR Results for Sol–Gel and Ion-Beam-Sputtered Materials // *Chemistry of Materials*. — 2011. — Vol. 23, no. 15. — Pp. 3460–3465. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/cm200630m>.
157. Surface and bulk characterisation of titanium-oxo clusters and nanosized titania particles through ^{17}O solid state NMR / Emmanuel Scolan, Claire Magnenet, Dominique Massiot, Clement Sanchez // *J. Mater. Chem.* — 1999. — Vol. 9. — Pp. 2467–2474. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/A903714D>.
158. Solid-State $^{47,49}\text{Ti}$ NMR Determination of the Phase Distribution of Titania Nanoparticles / C. Gervais, M. E. Smith, A. Pottier et al. // *Chemistry of Materials*. — 2001. — Vol. 13, no. 2. — Pp. 462–467. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/cm0011918>.
159. *Bastow T. J., Whitfield H. J.* $^{47,49}\text{Ti}$ NMR: Evolution of Crystalline TiO_2 from the Gel State // *Chemistry of Materials*. — 1999. — Vol. 11, no. 12. — Pp. 3518–3520. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/cm990248r>.
160. *Larsen Flemming H., Farnan Ian, Lipton Andrew S.* Separation of ^{47}Ti and ^{49}Ti solid-state {NMR} lineshapes by static {QCPMG} experiments at multiple fields // *Journal of Magnetic Resonance*. — 2006. — Vol. 178, no. 2. — Pp. 228 – 236. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1090780705003332>.
161. *Webb G.A.* Annual Reports on NMR Spectroscopy. Annual Reports on NMR Spectroscopy no. 18. — Elsevier Science, 2016. — URL: <https://books.google.ru/books?id=WSlwCgAAQBAJ>.
162. Synthesis, Characterization, and Photodegradation Behavior of Single-Phase Anatase TiO_2 Materials Synthesized from Ti-oxochloride Precursors / Gerardo Colón, Patricia Sampedro, Marcos Fernández-García et al. // *Langmuir*. — 2008. — Vol. 24, no. 19. — Pp. 11111–11118. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/la8014018>.
163. Thermally induced crystallization of amorphous-titania films / L. S. Hsu, R. Rujkorakarn, J. R. Sites, C. Y. She // *Journal of Applied Physics*. — 1986. — Vol. 59, no. 10. — Pp. 3475–3480. — URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.336817>.
164. Size-Dependent Pressure-Induced Amorphization in Nanoscale TiO_2 / Varghese Swamy, Alexei Kuznetsov, Leonid S. Dubrovinsky et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Apr. — Vol. 96. — P. 135702. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.135702>.
165. Ultrastability and Enhanced Stiffness of ~ 6 nm TiO_2 Nanoanatase and Eventual Pressure-Induced Disorder on the Nanometer Scale / V. Pischedda, G. R. Hearne, A. M. Dawe, J. E. Lowther // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Jan. — Vol. 96. — P. 035509. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.035509>.

166. Wang Zhongwu, Saxena S.K. Raman spectroscopic study on pressure-induced amorphization in nanocrystalline anatase (TiO₂) // *Solid State Communications*. — 2001. — Vol. 118, no. 2. — Pp. 75 – 78. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109801000461>.
167. Pressure-induced polyamorphism in TiO₂ nanoparticles / Denis Machon, Marlène Daniel, Vittoria Pischedda et al. // *Phys. Rev. B*. — 2010. — Oct. — Vol. 82. — P. 140102. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.140102>.
168. Anatase-TiO₂ Nanomaterials: Analysis of Key Parameters Controlling Crystallisation / Marcos Fernández-García, Carolina Belver, Jonathan C. Hanson et al. // *Journal of the American Chemical Society*. — 2007. — Vol. 129, no. 44. — Pp. 13604–13612. — PMID: 17927180. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja074064m>.
169. Materials science applications of {HREELS} in near edge structure analysis and low-energy loss spectroscopy / S. Lazar, G.A. Botton, M.-Y. Wu et al. // *Ultramicroscopy*. — 2003. — Vol. 96, no. 3–4. — Pp. 535 – 546. — Proceedings of the International Workshop on Strategies and Advances in Atomic Level Spectroscopy and Analysis. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304399103001141>.
170. Quantification of crystalline and amorphous content in porous samples from electron energy loss spectroscopy / G. Bertoni, E. Beyers, J. Verbeeck et al. // *Ultramicroscopy*. — 2006. — Vol. 106, no. 7. — Pp. 630 – 635. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304399106000672>.
171. Local electron beam induced reduction and crystallization of amorphous titania films / Philippe Kern, Christian Jäggi, Ivo Utke et al. // *Applied Physics Letters*. — 2006. — Vol. 89, no. 2. — P. 021902. — URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2219398>.
172. One-Step Microheterogeneous Formation of Rutile@Anatase Core–Shell Nanostructured Microspheres Discovered by Precise Phase Mapping / Alexey Tarasov, Zhi-Yi Hu, Maria Meledina et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2017. — Vol. 121, no. 8. — Pp. 4443–4450. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12991>.
173. Billinge Simon J.L. Nanoscale structural order from the atomic pair distribution function (PDF): There's plenty of room in the middle // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2008. — Vol. 181, no. 7. — Pp. 1695 – 1700. — Solid State Chemistry on the Nanoscale: Achievements, Challenges, and Opportunities. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459608003460>.
174. PDFgetX3: a rapid and highly automatable program for processing powder diffraction data into total scattering pair distribution functions / P. Juhás, T. Davis, C. L. Farrow, S. J. L. Billinge // *Journal of Applied Crystallography*. — 2013. — Apr. — Vol. 46, no. 2. — Pp. 560–566. — URL: <https://doi.org/10.1107/S0021889813005190>.
175. Harrington Richard, Neder Reinhard B., Parise John B. The nature of x-ray scattering from nanoparticles: Practical considerations of the use of the Debye equation and the pair distribution

- function for structure analysis // *Chemical Geology*. — 2012. — Vol. 329. — Pp. 3 – 9. — Looking into the Nano-World using X-Rays. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009254111002567>.
176. Atomic structure of nanometer-sized amorphous TiO₂ / Hengzhong Zhang, Bin Chen, Jillian F. Banfield, Glenn A. Waychunas // *Phys. Rev. B*. — 2008. — Dec. — Vol. 78. — P. 214106. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.214106>.
177. *Van Hoang Vo*. Structural properties of simulated liquid and amorphous TiO₂ // *physica status solidi (b)*. — 2007. — Vol. 244, no. 4. — Pp. 1280–1287. — URL: <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.200642516>.
178. Anatase-TiO₂ Nanomaterials: Analysis of Key Parameters Controlling Crystallization / Marcos Fernández-García, Carolina Belver, Jonathan C. Hanson et al. // *Journal of the American Chemical Society*. — 2007. — Vol. 129, no. 44. — Pp. 13604–13612. — PMID: 17927180. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja074064m>.
179. *Wright A.F.* Structural studies of amorphous solids by small-angle neutron scattering // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 1985. — Vol. 76, no. 1. — Pp. 43 – 60. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022309385900523>.
180. Vibrational Density of States of Strongly H-Bonded Interfacial Water: Insights from Inelastic Neutron Scattering and Theory / Hsiu-Wen Wang, Mark J. DelloStritto, Nitin Kumar et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2014. — Vol. 118, no. 20. — Pp. 10805–10813. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jp500954v>.
181. *Treacy M. M. J., Gibson J. M.* Variable Coherence Microscopy: a Rich Source of Structural Information from Disordered Materials // *Acta Crystallographica Section A*. — 1996. — Mar. — Vol. 52, no. 2. — Pp. 212–220. — URL: <https://doi.org/10.1107/S0108767395012876>.
182. *Voyles Paul, Hwang Jinwoo*. Fluctuation Electron Microscopy // Characterization of Materials. — John Wiley & Sons, Inc., 2012. — URL: <http://dx.doi.org/10.1002/0471266965.com138>.
183. Medium range structural order in amorphous tantalum spatially resolved with changes to atomic structure by thermal annealing / Martin J. Hart, Riccardo Bassiri, Konstantin B. Borisenko et al. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2016. — Vol. 438. — Pp. 10 – 17. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309316300266>.
184. *Gorelik S S, Skakov Yu A, Rastorguev L N.* Rentgenograficheskii i elektronno-opticheskii analiz (X-ray Diffraction and Electron-Optical Analysis, in russ.). — Moscow: Inst. Stali i Splavov, 1994.
185. UV Raman Spectroscopic Study on TiO₂. I. Phase Transformation at the Surface and in the Bulk / Jing Zhang, Meijun Li, Zhaochi Feng et al. // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2006. — Vol. 110, no. 2. — Pp. 927–935. — PMID: 16471625. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jp0552473>.

186. Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth: Mineralization of the azo group to nitrogen / M. Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillard, J.M. Herrmann // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2004. — Vol. 51, no. 3. — Pp. 183 – 194. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337304000979>.
187. *Mrgreen71*. — Режим доступа: свободный (25.02.2017). URL: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=4501865>.
188. *Guettaï N., Amar H. Ait*. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II: kinetics study // *Desalination*. — 2005. — Vol. 185, no. 1. — Pp. 439 – 448. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001191640500648X>.
189. *Konstantinou Ioannis K, Albanis Triantafyllos A*. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2004. — Vol. 49, no. 1. — Pp. 1 – 14. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337303005411>.
190. Gas phase photocatalysis and liquid phase photocatalysis: Interdependence and influence of substrate concentration and photon flow on degradation reaction kinetics / Stephan Brosillon, Ludovic Lhomme, Cédric Vallet et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2008. — Vol. 78, no. 3–4. — Pp. 232 – 241. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337307002792>.
191. *Chan Yi-Chin, Chen Jong-Nan, Lu Ming-Chun*. Intermediate inhibition in the heterogeneous UV-catalysis using a TiO₂ suspension system // *Chemosphere*. — 2001. — Vol. 45, no. 1. — Pp. 29 – 35. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653501000091>.
192. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous titanium dioxide dispersions / V. Augugliaro, L. Palmisano, A. Sclafani et al. // *Toxicological & Environmental Chemistry*. — 1988. — Vol. 16, no. 2. — Pp. 89–109. — URL: <http://dx.doi.org/10.1080/02772248809357253>.
193. *Abdullah Mohammad., Low Gary K. C., Matthews Ralph W*. Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1990. — Vol. 94, no. 17. — Pp. 6820–6825. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/j100380a051>.
194. *Herrmann J.-M*. Catalysis in Multiphase Reactors Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems // *Catalysis Today*. — 1995. — Vol. 24, no. 1. — Pp. 157 – 164. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092058619500005Z>.
195. Ultraviolet photodegradation of folic acid / Morten Kristian Off, Arnfinn Engeset Steindal, Alina Carmen Porojnicu et al. // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. — 2005. — Vol. 80, no. 1. — Pp. 47 – 55. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S101113440500059X>.

196. Практическая химическая кинетика. Химическая кинетика в задачах с решениями: Учебное пособие / Под ред. М. Я. Мельников. — Москва: Изд-во МГУ, 2006.
197. *Herrmann Jean-Marie*. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. — 2010. — Vol. 216, no. 2–3. — Pp. 85 – 93. — 3rd International Conference on Semiconductor Photochemistry, SP-3, April, 2010, Glasgow {UK}. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603010001796>.
198. *Emeline Alexei V., Ryabchuk Vladimir, Serpone Nick*. Factors affecting the efficiency of a photocatalyzed process in aqueous metal-oxide dispersions: Prospect of distinguishing between two kinetic models // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. — 2000. — Vol. 133, no. 1-2. — Pp. 89 – 97. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603000002252>.
199. The “Direct–Indirect” model: An alternative kinetic approach in heterogeneous photocatalysis based on the degree of interaction of dissolved pollutant species with the semiconductor surface / *Damián Monllor-Satoca, Roberto Gómez, Manuel González-Hidalgo, Pedro Salvador* // *Catalysis Today*. — 2007. — Vol. 129, no. 1–2. — Pp. 247 – 255. — Selected Contributions of the 4th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA 4). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586107005032>.
200. Roles of water and dissolved oxygen in photocatalytic generation of free {OH} radicals in aqueous TiO₂ suspensions: An isotope labeling study / *A.O. Kondrakov, A.N. Ignatev, V.V. Lunin et al.* // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2016. — Vol. 182. — Pp. 424 – 430. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633731530165X>.
201. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications / *Miguel Pelaez, Nicholas T. Nolan, Suresh C. Pillai et al.* // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2012. — Vol. 125. — Pp. 331 – 349. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337312002391>.
202. *Saxena Vishal, Sadoqi Mostafa, Shao Jun*. Degradation kinetics of indocyanine green in aqueous solution // *Journal of pharmaceutical sciences*. — 2003. — Vol. 92, no. 10. — Pp. 2090–2097.
203. Photocatalytic Degradation of 2-Chlorophenol in TiO₂ Aqueous Suspension: Modeling of Reaction Rate / *L. Rideh, A. Wehrer, D. Ronze, A. Zoulalian* // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — 1997. — Vol. 36, no. 11. — Pp. 4712–4718. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ie970100m>.
204. *Sakkas Vasilios A, Albanis Triantafyllos A*. Photocatalyzed degradation of the biocides chlorothalonil and dichlofluanid over aqueous TiO₂ suspensions // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2003. — Vol. 46, no. 1. — Pp. 175 – 188. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633730300198X>.
205. Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder / *Ken-ichi Okamoto, Yasunori Yamamoto, Hiroki Tanaka et al.* // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. — 1985. — Vol. 58, no. 7. — Pp. 2015–2022.

206. *Chemseddine A., Boehm H.P.* A study of the primary step in the photochemical degradation of acetic acid and chloroacetic acids on a TiO₂ photocatalyst // *Journal of Molecular Catalysis*. — 1990. — Vol. 60, no. 3. — Pp. 295 – 311. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/030451029085253E>.
207. *Mills Andrew, Hill Claire, Robertson Peter K.J.* Overview of the current {ISO} tests for photocatalytic materials // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. — 2012. — Vol. 237. — Pp. 7 – 23. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603012001748>.
208. Photocatalyzed N-demethylation and degradation of methylene blue in titania dispersions exposed to concentrated sunlight / Tianyong Zhang, Toshiyu ki Oyama, Satoshi Horikoshi et al. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2002. — Vol. 73, no. 3. — Pp. 287 – 303. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092702480100215X>.
209. Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous suspension of mesoporous titania nanoparticles / Ke Dai, Hao Chen, Tianyou Peng et al. // *Chemosphere*. — 2007. — Vol. 69, no. 9. — Pp. 1361 – 1367. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653507006352>.
210. *Calvero. Selfmade with ChemDraw. Общественное достояние.* — Режим доступа: свободный (25.02.2017). URL: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1067922>.
211. *Benjah-bmm27 собственная работа Общественное достояние.* — Режим доступа: свободный (25.02.2017). URL: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2130653>.
212. *Forster M., Girling R. B., Hester R. E.* Infrared, Raman and resonance Raman investigations of methylviologen and its radical cation // *Journal of Raman Spectroscopy*. — 1982. — Vol. 12, no. 1. — Pp. 36–48. — URL: <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1250120107>.
213. *Martyanov I.N, Savinov E.N.* Photocatalytic steady-state methylviologen oxidation in air-saturated TiO₂ aqueous suspension: Initial photonic efficiency and initial oxidation rate as a function of methylviologen concentration and light intensity // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. — 2000. — Vol. 134, no. 3. — Pp. 219 – 226. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603000002549>.
214. *Calvero. Selfmade with ChemDraw. Общественное достояние.* — Режим доступа: свободный (25.02.2017). URL: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=11334495>.
215. Characterization of methyl orange and its photocatalytic degradation products by HPLC/UV–VIS diode array and atmospheric pressure ionization quadrupole ion trap mass spectrometry / Claudio Baiocchi, Maria C Brussino, Edmondo Pramauro et al. // *International Journal of Mass Spectrometry*. — 2002. — Vol. 214, no. 2. — Pp. 247 – 256. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387380601005905>.
216. *Vautier Manon, Guillard Chantal, Herrmann Jean-Marie.* Photocatalytic Degradation of Dyes in Water: Case Study of Indigo and of Indigo Carmine // *Journal of Catalysis*. — 2001. —

- Vol. 201, no. 1. — Pp. 46 – 59. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951701932324>.
217. *Augugliaro V., Palmisano L., Schiavello M.* Photon absorption by aqueous TiO₂ dispersion contained in a stirred photoreactor // *AIChE Journal*. — 1991. — Vol. 37, no. 7. — Pp. 1096–1100. — URL: <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690370714>.
218. *Puma G. Li.* Dimensionless Analysis of Photocatalytic Reactors Using Suspended Solid Photocatalysts // *Chemical Engineering Research and Design*. — 2005. — Vol. 83, no. 7. — Pp. 820 – 826. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876205727696>.
219. *Herrmann J.-M.* Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems // *Catalysis Today*. — 1995. — Vol. 24, no. 1. — Pp. 157 – 164. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092058619500005Z>.
220. Kinetic study on the photo-catalytic degradation of pyridine in TiO₂ suspension systems / Hong Zhao, Suohong Xu, Junbo Zhong, Xinhe Bao // *Catalysis Today*. — 2004. — Vol. 93–95. — Pp. 857 – 861. — Selections from the presentations of the 3rd Asia-Pacific Congress on Catalysis. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586104003207>.
221. *Mrowetz Marta, Selli Elena.* Photocatalytic degradation of formic and benzoic acids and hydrogen peroxide evolution in TiO₂ and ZnO water suspensions // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. — 2006. — Vol. 180, no. 1-2. — Pp. 15 – 22. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603005004508>.
222. *Brown Graham T., Darwent James R.* Photoreduction of methyl orange sensitized by colloidal titanium dioxide // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. — 1984. — Vol. 80. — Pp. 1631–1643. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/F19848001631>.
223. *Wang Yongbing, Hong Chia-Swee.* TiO₂-mediated photomineralization of 2-chlorobiphenyl: the role of {O₂} // *Water Research*. — 2000. — Vol. 34, no. 10. — Pp. 2791 – 2797. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135400000099>.
224. *Mills Andrew, Wang Jishun.* Photobleaching of methylene blue sensitised by TiO₂: an ambiguous system? // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. — 1999. — Vol. 127, no. 1–3. — Pp. 123 – 134. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603099001434>.
225. *Chen Feng, Zhao Jincai, Hidaka Hisao.* Adsorption factor and photocatalytic degradation of dye-constituent aromatics on the surface of TiO₂ in the presence of phosphate anions // *Research on Chemical Intermediates*. — 2003. — Vol. 29, no. 7. — Pp. 733–748. — URL: <http://dx.doi.org/10.1163/156856703322601744>.
226. *Connor P. A., McQuillan A. J.* Phosphate Adsorption onto TiO₂ from Aqueous Solutions: An in Situ Internal Reflection Infrared Spectroscopic Study // *Langmuir*. — 1999. — Vol. 15, no. 8. — Pp. 2916–2921. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/la980894p>.

227. Surface Modification of TiO₂ by Phosphate: Effect on Photocatalytic Activity and Mechanism Implication / Dan Zhao, Chuncheng Chen, Yifeng Wang et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2008. — Vol. 112, no. 15. — Pp. 5993–6001. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jp712049c>.
228. Babuponnusami Arjunan, Muthukumar Karuppan. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. — 2014. — Vol. 2, no. 1. — Pp. 557 – 572. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343713002030>.
229. Litter Marta I. Heterogeneous photocatalysis: transition metal ions in photocatalytic systems // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 1999. — Vol. 23, no. 2. — Pp. 89–114.
230. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review / Meng Nan Chong, Bo Jin, Christopher W.K. Chow, Chris Saint // *Water Research*. — 2010. — Vol. 44, no. 10. — Pp. 2997 – 3027. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135410001739>.
231. Jana Amiya K. Nonlinear state estimation and generic model control of a continuous stirred tank reactor // *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. — Vol. 5, no. 1.
232. Puma Gianluca Li, Brucato Alberto. Dimensionless analysis of slurry photocatalytic reactors using two-flux and six-flux radiation absorption–scattering models // *Catalysis Today*. — 2007. — Vol. 122, no. 1–2. — Pp. 78 – 90. — Materials, Applications and Processes in Photocatalysis. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092058610700051X>.
233. Grafting of titanium dioxide microspheres with a temperature-responsive polymer via surface-initiated atom transfer radical polymerization without the use of silane coupling agents / Eugene A Smirnov, Maria A Meledina, Alexey V Garshev et al. // *Polymer International*. — 2013. — Vol. 62, no. 5. — Pp. 836–841. — URL: <http://dx.doi.org/10.1002/pi.4377>.
234. One-step synthesis of ordered mesocomposites with non-ionic amphiphilic block copolymers: implications of isoelectric point, hydrolysis rate and fluoride / Ji Man Kim, Yong-Jin Han, Bradley F. Chmelka, Galen D. Stucky // *Chem. Commun.* — 2000. — Pp. 2437–2438. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/B005608L>.
235. Bail A. Le, Duroy H., Fourquet J.L. Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction // *Materials Research Bulletin*. — 1988. — Vol. 23, no. 3. — Pp. 447 – 452. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025540888900190>.
236. Petricek Vaclav, Dusek Michal, Palatinus Lukas. Crystallographic Computing System JANA2006: General features // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. — 2014. — May. — Vol. 229, no. 5. — P. 345–352. — URL: <http://www.degruyter.com/view/j/zkri.2014.229.issue-5/zkri-2014-1737/zkri-2014-1737.xml>.
237. Pecharsky Vitalij K., Zavalij Peter Y. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterisation of Materials. — New York: Springer, 2005.

238. Finger L. W., Cox D. E., Jephcoat A. P. A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence // *Journal of Applied Crystallography*. — 1994. — Dec. — Vol. 27, no. 6. — Pp. 892–900. — URL: <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889894004218>.
239. Nečas David, Klapetek Petr. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis // *Central European Journal of Physics*. — 2012. — Vol. 10. — Pp. 181–188.
240. Kubelka Paul, Munk Franz. An article on optics of paint layers // *Z. Tech. Phys.* — 1931. — Vol. 12, no. 593-601.
241. Dahm Donald J, Dahm Kevin D. Interpreting diffuse reflectance and transmittance: a theoretical introduction to absorption spectroscopy of scattering materials. — Im Publications, 2007.
242. Мельников МЯ, Иванов ВЛ. Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия: учеб. пособие // М.: Изд-во Моск. ун-та. — 2004.
243. Suda Yasuharu., Morimoto Tetsuo. Molecularly adsorbed water on the bare surface of titania (rutile) // *Langmuir*. — 1987. — Vol. 3, no. 5. — Pp. 786–788. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/la00077a037>.
244. Jones P., Hockey J. A. Infra-red studies of rutile surfaces. Part 2. Hydroxylation, hydration and structure of rutile surfaces // *Trans. Faraday Soc.* — 1971. — Vol. 67. — Pp. 2679–2685. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/TF9716702679>.
245. Griffiths David M., Rochester Colin H. Infrared study of the adsorption of water on to the surface of rutile // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* — 1977. — Vol. 73. — Pp. 1510–1529. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/F19777301510>.
246. Munuera G., Stone F. S. Adsorption of water and organic vapours on hydroxylated rutile // *Discuss. Faraday Soc.* — 1971. — Vol. 52. — Pp. 205–214. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/DF9715200205>.
247. Evidence for the Active Species Involved in the Photodegradation Process of Methyl Orange on TiO₂ / Wenjuan Li, Danzhen Li, Yangming Lin et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2012. — Vol. 116, no. 5. — Pp. 3552–3560. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jp209661d>.
248. Yates D. J. C. INFRARED STUDIES OF THE SURFACE HYDROXYL GROUPS ON TITANIUM DIOXIDE, AND OF THE CHEMISORPTION OF CARBON MONOXIDE AND CARBON DIOXIDE // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1961. — Vol. 65, no. 5. — Pp. 746–753. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/j100823a011>.
249. Lewis K. E., Parfitt G. D. Infra-red study of the surface of rutile // *Trans. Faraday Soc.* — 1966. — Vol. 62. — Pp. 204–214. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/TF9666200204>.
250. Tanaka Katsumi, White J. M. Characterization of species adsorbed on oxidized and reduced anatase // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1982. — Vol. 86, no. 24. — Pp. 4708–4714. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/j100221a014>.

251. *Primet Michel, Pichat Pierre, Mathieu Michel V.* Infrared study of the surface of titanium dioxides. I. Hydroxyl groups // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1971. — Vol. 75, no. 9. — Pp. 1216–1220. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/j100679a007>.
252. *Takahashi Keita, Yui Hiroharu.* Analysis of Surface OH Groups on TiO₂ Single Crystal with Polarization Modulation Infrared External Reflection Spectroscopy // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2009. — Vol. 113, no. 47. — Pp. 20322–20327. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jp903426s>.
253. The amorphous phase in titania and its influence on photocatalytic properties / V.A. Lebedev, D.A. Kozlov, I.V. Kolesnik et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2016. — Vol. 195. — Pp. 39 – 47. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337316303411>.
254. Фотокаталитические свойства нанокристаллического TiO₂, модифицированного CuO и WO₃ / В. А. Лебедев, В. В. Судьин, Д. А. Козлов, А. В. Гаршев // *Российские нанотехнологии*. — 2016. — Т. 11, № 1-2. — С. 27–34.

Благодарности

Автор выражает благодарность:

Шапореву А.С. за обучение практическим аспектам методов исследования полупроводниковых наноматериалов, в том числе основам фотокаталитических экспериментов, Елисееву А.А. и Петухову Д.И. за обучение работе с разнообразным научным оборудованием, а также за помощь в интерпретации получаемых результатов, Шаталовой Т.Б., Евдокимову П. и Ёрову Х. за помощь в проведении термогравиметрии, Шляхтину О.А. за проведение сублимационной сушки большого количества препаратов, Колесник И.В. за проведение ИК-спектроскопии, Васильеву Р.Б. за плодотворную дискуссию по теме работы, Субботину Д.П. за помощь в освоении языка программирования *Python*, Акиншину А. за предоставление L^AT_EX шаблона диссертации и автореферата с оформлением по ГОСТ Р 7.0.11-2011 под свободной лицензией CC BY 4.0, David Nečas (*Yeti*) за оперативное внесение дополнений в исходный код программы *Gwyddion*, Козлову Д.А., Судьину В.В. и Хазовой К.М. за помощь в работе, Гаршеву А.В. за научное руководство и обучение работе на различных электронных микроскопах, а также всему коллективу группы электронной микроскопии и лаборатории неорганического материаловедения.

Кроме того, автор выражает глубокую признательность родным и близким за моральную поддержку.