

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Южный федеральный университет»

На правах рукописи



Волкова Мария Геннадьевна

**Синтез и свойства наноматериалов на основе TiO_2 ,
модифицированного Sn^{4+} , Zn^{2+} , F^-**

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, доцент

Баян Екатерина Михайловна

Ростов-на-Дону – 2024

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1. Структура, свойства и применение материалов на основе диоксида титана.....	11
1.1.1. Структура и полиморфизм TiO_2	11
1.1.2. Физико-химические свойства диоксида титана.....	14
1.1.3. Фотокаталитические свойства.....	16
1.1.4. Газочувствительные свойства	18
1.1.5. Области применения наноматериалов на основе TiO_2	21
1.2. Способы получения наноматериалов на основе TiO_2	22
1.2.1. Химическое осаждение из газовой фазы.....	23
1.2.2. Магнетронное распыление.....	25
1.2.3. Спрей-пиролиз.....	25
1.2.4. Метод химического осаждения	27
1.2.5. Золь-гель метод	27
1.2.6. Гидротермальный и сольвотермальный синтез.....	29
1.2.7. Метод окислительного пиролиза	32
1.2.8. Другие методы синтеза.....	33
1.3. Способы повышения эффективности порошковых и пленочных материалов на основе диоксида титана	36
1.3.1. Изменение удельной площади поверхности материалов	37
1.3.2. Введение различных модифицирующих добавок	39
1.3.3. Создание композитных материалов.....	46
1.4. Выводы по главе 1 и постановка задач.....	49
ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ СВОЙСТВ	51
2.1. Получение тонких композитных плёнок на основе TiO_2	51
2.2. Синтез наноразмерных порошков на основе TiO_2	52
2.3. Методы исследования.....	54
2.3.1. Термический и термогравиметрический анализ.....	54

2.3.2. Рентгенофазовый анализ	54
2.3.2. Микроскопические исследования	55
2.3.2.1. Атомно-силовая микроскопия	55
2.3.2.2. Сканирующая электронная микроскопия	55
2.3.2.3. Просвечивающая электронная микроскопия	56
2.3.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	56
2.3.4. Измерение электрофизических свойств	56
2.3.5. Измерение газочувствительных свойств	58
2.3.6. Измерение фотокаталитических свойств	59
2.3.7. Измерение площади поверхности	61
2.3.8. Измерение кислотно-основных свойств поверхности	61
2.3.9. Измерение оптических свойств	62
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	63
3.1. Пленочные нанокристаллические композиты ZnO-TiO ₂	63
3.1.1. Влияние условий синтеза на состав материалов и размер частиц	63
3.1.2. Электрофизические свойства	67
3.1.3. Оптические свойства	69
3.1.4. Газочувствительные свойства	70
3.1.5. Фотокаталитическая активность	72
3.2. Пленочные нанокристаллические композиты SnO ₂ -TiO ₂	73
3.2.1. Влияние условий синтеза на состав материалов и размер частиц	73
3.2.2. Электрофизические свойства	83
3.2.3. Оптические свойства	83
3.2.4. Газочувствительные свойства	85
3.2.5. Фотокаталитические свойства	86
3.3. Порошковые наноматериалы Sn-TiO ₂	88
3.3.1. Влияние условий синтеза на состав материалов и размер частиц	88
3.3.2. Определение кислотно-основных свойств поверхности	92

3.3.3. Фотокаталитическая активность при облучении УФ светом.	94
3.3.4. Фотокаталитическая активность при облучении видимым светом	95
3.4. Порошковые наноматериалы Zn-TiO ₂	97
3.4.1. Влияние условий синтеза на состав материалов и размер частиц.....	97
3.4.2. Определение кислотно-основных свойств поверхности	102
3.4.3. Фотокаталитическая активность при облучении УФ-излучением	103
3.4.4. Фотокаталитическая активность при облучении видимым светом	104
3.5. Порошковые наноматериалы Zn-F-TiO ₂	106
3.5.1. Влияние условий синтеза на состав материалов и размер частиц.....	106
3.5.2. Определение кислотно-основных свойств поверхности	112
3.5.3. Фотокаталитическая активность материалов при облучении УФ-излучением	113
3.5.4. Фотокаталитическая активность при облучении видимым светом	116
3.6. Порошковые наноматериалы Sn-F-TiO ₂	120
3.6.1. Влияние условий синтеза на состав материалов и размер частиц.....	120
3.6.2. Фотокаталитическая активность при облучении УФ-излучением	126
3.6.3. Фотокаталитическая активность при облучении видимым светом	126
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	132
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	134
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	156
Приложение 1. Акт о внедрении в НИР Института нанотехнологий, электроники и приборостроения	156
Приложение 2. Акт о внедрении в учебный процесс	157

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Одной из актуальных задач современной химии является получение наноматериалов с заданными функциональными свойствами. Востребованными неорганическими материалами являются наноматериалы на основе нетоксичного, химически стабильного TiO_2 , имеющего широкое применение в различных областях. Диоксид титана применяется в качестве фотокатализатора для очистки воды и воздуха от органических соединений в мягких условиях, дезинфекции [1], а также используется как чувствительный материал сенсоров [2]. Для улучшения фотокаталитических и газочувствительных свойств TiO_2 модифицируют различными добавками и создают композиты на его основе [3].

Существует много различных методов синтеза материалов на основе TiO_2 , однако они обладают рядом недостатков, таких как энергоемкость, использование дорогостоящего оборудования, большое количество образующихся отходов. В связи с этим актуальна разработка способов синтеза и модификации наноструктурированных пленочных и порошковых материалов на основе диоксида титана с целью получения фотокатализаторов и сенсоров газов с улучшенными свойствами [4].

Тема диссертационной работы соответствует приоритетному направлению фундаментальных и поисковых научных исследований на 2021 - 2030 годы (п. 1.4.2. Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов), утвержденному Распоряжением Правительства РФ от 31.12.2020 г. №3684-р, важнейшей наукоемкой технологии (п. 23. Технологии создания новых материалов с заданными свойствами и эксплуатационными характеристиками), утвержденной указом Президента РФ от 18.06.2024 г. №529. Актуальность темы также подтверждена тем, что часть исследований выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-07-00653, 2020-2022 гг.) и РНФ (проект № 24-29-00203, 2024-2025 гг.).

Степень разработанности темы исследования. Наноматериалы на основе TiO_2 являются объектами многочисленных исследований после открытия его фотокаталитических свойств с 1970 г. Известны и практически внедрены фотокатализаторы TiO_2 для очистки воздуха. Однако проблема создания эффективных для очистки вод фотокатализаторов, работающих под действием солнечного света, до сих пор не решена. Поиском эффективных, простых и недорогих методов синтеза наноразмерных материалов на основе TiO_2 , пригодных для использования в качестве фотокатализаторов и газочувствительных слоев сенсоров активно занимаются как зарубежные ученые, так и исследователи России. Следует отметить научные группы, работающие в МГУ, ИОНХ РАН [5-6], Саратовском государственном техническом университете [7], УрО РАН [8] и др. [9-10]. В настоящее время для повышения фотокаталитических свойств применяют модифицирование катионами металлов или неметаллами [11], содопирование [12], при этом детальными и доказательными исследованиями по сравнению допирования и совместного допирования практически не представлено. Среди наиболее перспективных методов синтеза допированных порошковых наноматериалов диоксида титана отмечают золь-гель метод [13-14]. Для синтеза прозрачных однородных нанокристаллических пленок на основе TiO_2 используют окислительный пиролиз. Однако в опубликованных работах практически отсутствуют сведения об изучении влияния модифицирующих добавок (Sn^{4+} , Zn^{2+} , F^-) и параметров синтеза методами окислительного пиролиза и золь-гель на состав, физико-химические и функциональные свойства получаемых наноматериалов на основе TiO_2 .

Целью данной работы является исследование влияния концентрации вводимых добавок (Sn^{4+} , Zn^{2+} , F^-), а также условий синтеза на фазовый состав, размер частиц и функциональные свойства наноматериалов на основе диоксида титана.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Определить условия получения наноматериалов на основе TiO_2 , совместно модифицированных Sn^{4+} , Zn^{2+} , F^- , в виде тонких наноструктурированных пленок и порошков.

2. Исследовать влияние химической природы, концентрации добавок, параметров синтеза на фазовый состав, размер частиц, электрофизические, оптические, газочувствительные и фотокаталитические свойства наноматериалов.

3. Изучить газочувствительные и фотокаталитические свойства наноструктурированных пленок композитов $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ и ZnO-TiO_2 .

4. Исследовать фотокаталитические свойства порошковых материалов на основе TiO_2 , модифицированных Sn^{4+} или Zn^{2+} , а также TiO_2 , совместно допированных ($\text{Sn}^{4+}\text{-F}^-$ или $\text{Zn}^{2+}\text{-F}^-$) для выбора наиболее перспективного состава фотокатализатора.

Научная новизна. В диссертационной работе:

1. Впервые методом пиролиза абиетатов синтезированы и охарактеризованы новые нанокристаллические пленки композитов $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ и ZnO-TiO_2 с фотокаталитическими и газочувствительными свойствами.

2. Установлены закономерности влияния химической природы и концентрации модифицирующих добавок, а также параметров синтеза на фазовый состав, размер частиц, электрофизические, оптические, газочувствительные и фотокаталитические свойства наноматериалов.

3. Выявлено повышение газочувствительных и фотокаталитических свойств пленочных нанокомпозитов $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ и ZnO-TiO_2 по сравнению с пленками TiO_2 .

4. Выявлены составы синтезированных наноматериалов на основе TiO_2 , обладающие наиболее высокими газочувствительными и фотокаталитическими свойствами, не уступающими мировым аналогам близкого состава.

5. Определены условия синтеза золь-гель методом нанопорошков TiO_2 , совместно допированного Sn^{4+} и F^- , позволяющие получать эффективные фотокатализаторы, работающие под действием УФ- и видимого света.

Теоретическая значимость обусловлена выявленными зависимостями физических, морфологических, газочувствительных и фотокаталитических свойств материалов от содержания добавок (Sn^{4+} , Zn^{2+} , F^-) и параметров синтеза наноматериалов на основе TiO_2 окислительным пиролизом или золь-гель методом; получена новая информация о влиянии совместного допирования металл – неметалл ($\text{Sn}^{4+}\text{-F}^- \text{-TiO}_2$ и $\text{Zn}^{2+}\text{-F}^- \text{-TiO}_2$) на фотокаталитические свойства порошковых наноматериалов.

Практическая значимость заключается в следующем:

1. Разработана методика синтеза окислительным пиролизом тонких прозрачных нанокристаллических пленок нанокompозитов $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ и ZnO-TiO_2 , обладающих газочувствительными и фотокаталитическими свойствами (патент РФ на изобретение № 2807491).

2. Разработан способ синтеза по золь-гель технологии порошковых наноматериалов на основе TiO_2 , совместно допированных металлом и неметаллом ($\text{Sn}^{4+}\text{-F}^- \text{-TiO}_2$ и $\text{Zn}^{2+}\text{-F}^- \text{-TiO}_2$), обладающих высокими фотокаталитическими свойствами.

3. На основе изученных закономерностей выбраны составы порошковых наноматериалов на основе модифицированного TiO_2 с более высокими фотокаталитическими свойствами, чем у широко используемого коммерческого катализатора P25 (Evonik), обладающие также активностью под действием излучения видимого спектра, что позволяет использовать солнечную энергию для организации систем очистки воды.

Перспективность применения полученных газочувствительных материалов подтверждена научно-исследовательской работой Института нанотехнологий, электроники и приборостроения ЮФУ, г. Таганрог (Приложение 1). Результаты работы использованы при обучении студентов химического факультета ЮФУ (Приложение 2).

Методология и методы диссертационного исследования

Методологической основой данного исследования являются научные методы и подходы, теоретические представления о синтезе и анализе материалов, постановке исследовательского эксперимента, интерпретации и

сравнении полученных данных с результатами работ зарубежных и отечественных ученых. Для изучения свойств получаемых наноматериалов и контроля промежуточных продуктов были выбраны следующие методы исследования: рентгенофазовый анализ (РФА), атомно-силовая микроскопия (АСМ), просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия (ПЭМ и СЭМ), метод рентгеновской электронной спектроскопии (EDX), дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ (ДСК-ТГА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), колориметрия и другие стандартные аналитические методики.

Положения, выносимые на защиту

1. Способ синтеза пиролизом абиетатов металлов новых нанокристаллических пленок композитов $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ и ZnO-TiO_2 с фотокаталитическими и газочувствительными свойствами.

2. Закономерности влияния условий синтеза наноматериалов, в том числе концентрации вводимых добавок (Sn^{4+} , Zn^{2+} , F^-), температуры прокаливания, на состав, строение и физико-химические характеристики синтезированных наноматериалов.

3. Установленные зависимости фотокаталитической активности нанопорошков TiO_2 , совместно допированных $\text{Sn}^{4+}\text{-F}^-$ или $\text{Zn}^{2+}\text{-F}^-$, от их состава и физико-химических характеристик.

4. Результаты комплексного исследования синтезированных материалов, позволяющие выбрать составы и параметры синтеза наноматериалов на основе TiO_2 , обладающих наиболее высокими газочувствительными и фотокаталитическими свойствами.

Достоверность полученных результатов и выводов обусловлена согласованием полученных экспериментальных данных с представленными ранее в различных литературных источниках. Все данные являются воспроизводимыми, получены с использованием комплексных физико-химических методов на высокотехнологическом оборудовании.

Личный вклад соискателя. Соискателем обобщены литературные данные по тематике исследования, выполнены экспериментальные

исследования по изучению влияния условий синтеза на свойства материалов. Синтезированные объекты изучены методами рентгенофазового анализа. Формулировка целей и задач исследования, интерпретация экспериментальных данных и систематизация результатов исследования выполнены с научным руководителем. Публикации написаны в соавторстве.

Апробация результатов работы. Материалы исследования представлялись на следующих всероссийских и международных конференциях: V Всероссийской студенческой конференции с международным участием «Химия и химическое образование XXI века» (Санкт-Петербург, 2019), XXII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков с международным участием (Нижний Новгород, 2019), V, VII, VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы» (Ростов-на-Дону, 2019, 2021, 2023), международной конференции «Физика и механика новых материалов и их применения PHENMA» (2019, 2023), 7-ой международной виртуальной конференции «Nanomaterials and Nanotechnology Meeting NanoOstrava» (Острава, Чехия, 2021), международной школе-конференции по оптоэлектронике, фотонике, нано- и нанобиотехнологиям «SaintPetersburg OPEN» (Санкт-Петербург, 2022), Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Водные ресурсы в условиях глобальных вызовов: экологические проблемы, управление, мониторинг» (Ростов-на-Дону, 2023).

Публикации. По материалам диссертационных исследований опубликовано 17 научных работ, в том числе 8 статей в рецензируемых научных журналах, включенных в базы данных Scopus, Web of Science, рекомендуемых ВАК РФ, 9 тезисов докладов международных и всероссийских конференций. Получен патент РФ на изобретение.

Объем и структура диссертации. Работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и двух приложений. Материал изложен на 157 страницах печатного текста, содержит 65 рисунков, 16 таблиц, список литературы из 201 наименования.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Строение, свойства и применение материалов на основе диоксида титана

Диоксид титана является одним из широко применяемых материалов в химической промышленности на протяжении многих десятилетий благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, а также стабильности, нетоксичности, низкой стоимости и доступности. При этом интерес к нему по-прежнему велик, особенно из-за развития наноиндустрии и возможного применения наноматериалов на основе диоксида титана в фотокатализе, солнечной энергетике, газовой сенсорике и других областях.

Для понимания перспектив применения материалов на основе TiO_2 необходимо детально знать его кристаллическую структуру, электронное строение по зонной теории, физико-химические свойства.

1.1.1. Строение и полиморфизм TiO_2

Диоксид титана представляет собой бесцветные кристаллы, желтеющие при нагревании. Встречается в природе в виде минералов рутила, анатаза и брукита, однако наибольшая стабильность, как и наибольшая распространенность, характерна только для рутила. Интересно, что третье в мире по запасам рутила месторождение находится на территории России, в Тамбовской области. Другие крупные месторождения обнаружены на территории государств Латинской Америки, Канады и западной Африки. Температура плавления для диоксида титана в рутильной модификации – 1855 °С, температура кипения – 2500-3000 °С. Плотность составляет 3,9 – 4,25 г/см³ в зависимости от вида полиморфной модификации [15].

Диоксид титана имеет несколько полиморфных модификаций, отличающихся свойствами и параметрами кристаллической решетки (табл. 1). В природе встречаются кристаллы с тетрагональной сингонией (анатаз, рутил) и ромбической (брукит), именно они представляют интерес для исследования и широко изучаются.

Таблица 1 – Сравнение полиморфных модификаций диоксида титана

Полиморфная модификация	Пространственная группа	Число формульных единиц в ячейке	Параметры элементарной ячейки, нм			
			a	b	c	$\beta, ^\circ$
Анатаз	I4 ₁ /amd	4	0,378	0,378	0,949	90
Рутил	P4 ₂ /mnm	2	0,459	0,459	0,296	90
Брукит	Pbca	8	0,514	0,918	0,514	90
Ромбическая IV	Pbcp	—	0,453	0,550	0,490	90
Гексагональная V	—	—	0,922	0,922	0,568	90
Бадделеит	P121/c1	4	0,459	0,485	0,474	98,60
β -TiO ₂	C12/m1	8	1,218	0,374	0,652	107,05

Искусственно могут быть также получены еще некоторые модификации: ромбическая IV, гексагональная V, бадделеит (основное отличие от остальных полиморфных модификаций – наличие титана, окруженного семью кислородами, а не шестью, как в остальных модификациях), β -TiO₂ и некоторые другие. По значениям объема в расчете на формульную единицу можно сделать вывод о стабильности фазы бадделеита по сравнению с остальными полиморфными модификациями (наименьшее значение), однако согласно источнику [16], эта фаза стабильна только при высоком давлении. Кроме того, для всех модификаций характерно октаэдрическое окружение атома титана, тогда как в структуре бадделеита координационное число (к.ч.) титана – 7. При таком значении к.ч., более выгодно окружение с бóльшим к.ч., и, следовательно, большим числом связей. Но в случае титана, более благоприятно октаэдрическое окружение. Кроме того, в структуре бадделеита наиболее длинная связь Ti-O, что также может свидетельствовать о меньшей стабильности этой фазы по сравнению с остальными при комнатной температуре.

Рутил – наиболее стабильная модификация диоксида титана, в природе чаще всего встречается с примесями железа и других металлов. В кристаллической структуре рутила каждый ион титана окружается шестью

нонами кислорода (рис. 1), располагающимися по углам почти правильного октаэдра. Такие октаэдры в кристаллической структуре рутила вытянуты вдоль оси "с" в виде прямолинейных колонок, чем и обуславливается игольчатый облик кристаллов. Для каждого атома кислорода реализуется координационное число 3, то есть форма окружения – плоский треугольник. Характерно, что в структуре рутила, в отличие от других модификаций TiO_2 , каждый октаэдр $[TiO_6]$ имеет по два ребра, общих с соседними октаэдрами [17]. Кроме того, соединение октаэдров осуществляется ребрами и вершинами, следовательно, возможно максимальное удаление одноименно заряженных ионов, тогда как в других модификациях реализуется преимущественно реберное соединение. В статье [18], а также в некоторых других источниках [19-20], можно найти подтверждение относительной стабильности фазы рутила по сравнению с другими полиморфными модификациями (известно, что при нагревании фазы анатаза и брукита необратимо переходят в рутил).

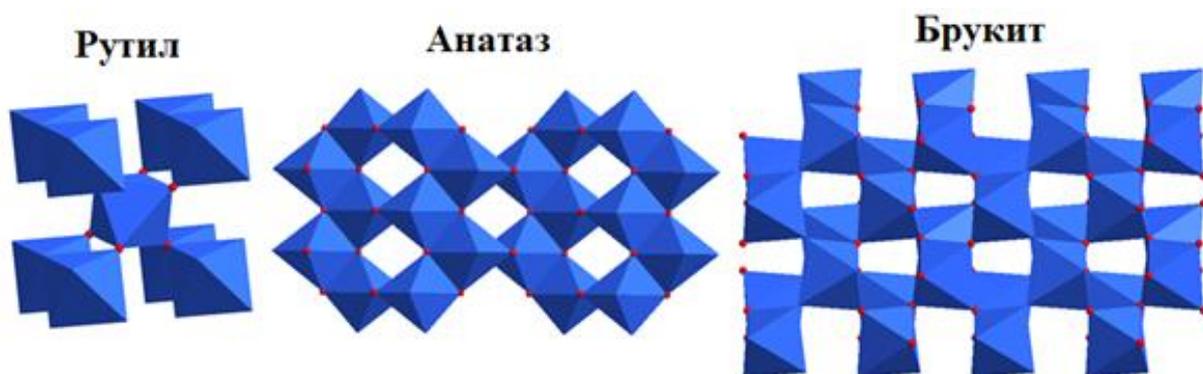


Рисунок 1 – Полиэдрическая структура рутила, анатаза и брукита
(красным цветом обозначены атомы кислорода)

Название «анатаз» происходит от греческого «anataxis» (расширение) и подразумевает большую, чем у других кристаллов тетрагональной сингонии, вытянутость кристаллов [17]. Кристаллическая структура анатаза характеризуется плотнейшей кубической упаковкой ионов кислорода с вертикальной четверной осью. Координационные числа те же, что для рутила (6:3), но геометрические формы координации искаженные. Это обусловлено

тем, что октаэдры $[TiO_6]$ сочетаются друг с другом таким образом, что имеют четыре общих ребра (рис. 1).

Брукит встречается в природе крайне редко, в его структуре октаэдры соединяются двумя общими ребрами и вершинами (рис. 1), при этом образуя зигзагообразные цепи (как в анатазной модификации). Несмотря на то, что анатаз является наиболее фотокаталитически активной модификацией, в ряде работ сообщается о повышенной активности именно брукитной модификации, а также о перспективах синтеза наноматериалов с различными структурами для улучшения фотокаталитических свойств материалов [21-22].

1.1.2. Физико-химические свойства диоксида титана

Поскольку среди описанных модификаций наиболее интересны для исследований анатаз, рутил и брукит, в таблице 2 приведены некоторые данные по этим модификациям.

Таблица 2 – Характеристика основных полиморфных модификаций TiO_2

Полиморфная модификация	Анатаз	Рутил	Брукит	Ссылка
Кристаллическая структура	Тетрагональная		Орторомбическая	[25]
Ширина запрещенной зоны, эВ	3,2	3,0	3,4	[25]
Плотность, г/см ³	3,9	4,3	4,0	[26]
Растворимость в HF	Растворим	Нерастворим	Растворим	[27]
Растворимость в воде	Нерастворим			[28]
Термодинамические данные при 298 К	$\Delta H^0=8,648$ кДж/моль $\Delta S^0=49,79$ Дж/(моль·К) $\Delta G^0= - 6,198$ кДж/моль	$\Delta H^0=8,635$ кДж/моль $\Delta S^0=50,35$ Дж/(моль·К) $\Delta G^0= - 6,377$ кДж/моль	$\Delta H^0=9,03$ кДж/моль $\Delta S^0=52,61$ Дж/(моль·К) $\Delta G^0=-6,65$ кДж/моль	[29,30]

Согласно значениям ширины запрещенной зоны, наименьшая характерна для рутила, что позволяет ожидать наилучшей фотокаталитической активности (ФКА). Однако в чистом виде рутил почти

не проявляет фотокаталитических свойств, в отличие от анатаза. Для брукита также наименее характерны фотокаталитические свойства, однако в ряде работ отмечается, что некоторое содержание этой фазы положительно сказывается на ФКА [23-24]. Также анатаз характеризуется наименьшим значением ΔG образования, что позволяет предположить его преимущественное образование при синтезе. Анатаз, рутил и брукит нерастворимы в воде, причем рутил не растворяется и в растворе плавиковой кислоты, в отличие от анатаза и брукита, что подтверждает его высокую термодинамическую стабильность.

Кислотно-основные свойства поверхности материалов, в том числе и диоксида титана, очень важны, т.к. определяют возможность взаимодействия с детектируемым газом в случае сенсорного материала или эффективность фотокатализа различных по химической природе органических загрязнителей. Для описания кислотно-основных свойств поверхности используют теории кислот и оснований Бренстеда и Льюиса [31], по которым кислотными центрами Бренстеда являются доноры протонов, основными центрами Бренстеда считаются акцепторы протонов, кислотными центрами Льюиса – координационно-ненасыщенные катионы металла, основаниями Льюиса – доноры электронных пар. Поверхность TiO_2 в зависимости от способа и условий получения может обладать слабоосновными свойствами за счет основных центров Бренстеда (группы типа $=Ti(OH)_2$) или слабокислотными за счет кислотных центров ($\equiv Ti-OH$) [32,33], что показано в работе [34] и на рис. 2.

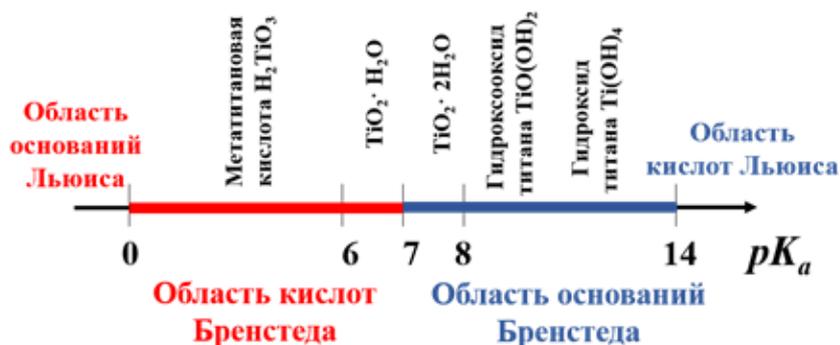


Рисунок 2 – Формы кислотно-основных центров на поверхности $TiO_2 \cdot H_2O$

В ряде работ показано, что введение различных добавок способствует как снижению, так и увеличению кислотности поверхности [35]. Например, в работе [36] показано, что при модифицировании оксида титана ионами Al^{3+} сила кислотных центров поверхности снижается по сравнению с немодифицированным материалом. Модифицирование TiO_2 ионами фосфора ($3+$) полностью подавляет кислотные свойства за счет повышения электронной плотности на атомах титана и увеличения основности. Определяют кислотно-основные характеристики рН-метрически или индикаторным методом Гаммета [37].

1.1.3. Фотокаталитические свойства

Диоксид титана является полупроводниковым материалом с достаточно широкой шириной запрещенной зоны. По разным источникам литературных данных это значение составляет 3,0, 3,2, 3,4 эВ для рутила, анатаза и брукита (табл. 2), соответственно [22, 25]. Такие значения позволяют сделать вывод о возможности использования наноматериалов на основе диоксида титана только в ультрафиолетовой области спектра. В зависимости от цели применения материалов может понадобиться как сужение (увеличение ФКА), так и расширение (применение в солнечных батареях или фотовольтаических устройствах) ширины запрещенной зоны.

Фотокатализ – это изменение скорости или возбуждение химических реакций под действием света в присутствии веществ (фотокатализаторов), которые поглощают кванты света и участвуют в химических превращениях участников реакции, многократно вступая с ними в промежуточные взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла таких взаимодействий [38].

Как известно, в полупроводнике электроны могут находиться в двух состояниях: свободном и связанном [39]. Что касается диоксида титана, то в первом случае электроны движутся по кристаллической решетке, состоящей из катионов Ti^{4+} и анионов O^{2-} . Во втором случае они связаны с каким-либо ионом кристаллической решетки. Для перехода в зону проводимости

(свободное состояние) электрону необходимо сообщить энергию, большую или равную ширине запрещенной зоны. В случае анатазной модификации TiO_2 , ширина запрещенной зоны которого равна 3,2 эВ, длина волны падающего света должна быть <390 нм, то есть лежать в УФ области спектра. При попадании подходящего кванта света на полупроводник возникает электрон-дырочная пара.

В полупроводнике и электрон, и дырка могут вести себя по-разному, т.к. являются подвижными частицами. Электрон может, например, рекомбинировать, а может быть захвачен поверхностью. То же самое касается и дырки. Электроны и дырки, захваченные поверхностью диоксида титана, чрезвычайно реакционноспособны. Так, при реакции электрона с кислородом атмосферы, происходят следующие реакции [40]:



При этом образуются такие мощные окислители, как O^- и $\text{OH}\cdot$ радикал, способные окислить любое органическое соединение. Также в водных растворах может реализоваться второй канал исчезновения электрона:

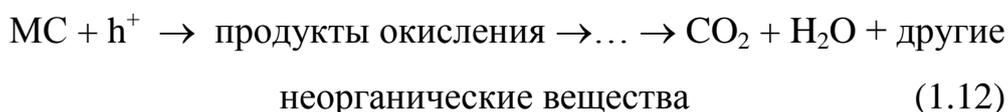
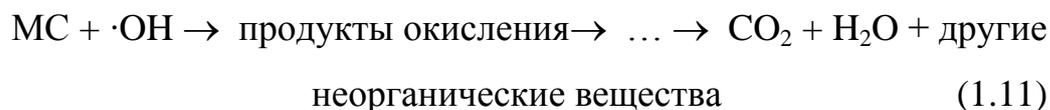


Дырка может прореагировать как с водой, так и с любым адсорбированным (иногда даже неорганическим) соединением:



Традиционно механизм фотокатализа в исследовательских работах изучается на примерах реакции фотодеградациии модельных загрязнителей –

органических красителей. Наиболее простой моделью является метиленовый синий (МС) – органический краситель катионного типа – кратко механизм разложения можно представить в следующем виде [41-42]:



На начальной стадии протекает адсорбция МС на поверхности наночастицы катализатора за счет катионной функциональной группы МС. Далее протекает процесс радикального разложения МС. Промежуточные продукты деградации возникают в результате первоначального раскрытия центрального ароматического кольца, и их последующие продукты разложения формируются в соответствии с общими правилами, уже доказанными при деградации других сложных молекул в воде [43]. Конечными продуктами фотокаталитического разложения являются неорганические молекулы и ионы, такие как CO_2 , SO_4^{2-} , NH_4^+ и NO_3^- .

Эффективность фотокатализатора определяется квантовым выходом реакции и спектром действия фотокатализатора. Квантовый выход фотореакции – это отношение числа образующихся молекул продукта к числу поглощенных квантов света. Для полупроводниковых частиц в качестве фотокатализаторов можно выделить следующие стадии [40]:

- поглощение света (появление пары электрон-дырка);
- диффузия электронов и дырок к поверхности полупроводника;
- последовательная объемная и поверхностная рекомбинация электронов и дырок;
- реакции электронов и дырок с адсорбированными молекулами.

1.1.4. Газочувствительные свойства

TiO_2 является материалом для хеморезистивного газового датчика, действующий как полупроводник n-типа, облегчая взаимодействие с

различными газами [44]. Стабильность и воспроизводимость измерений с помощью газового датчика являются наиболее важными свойствами [45], которые сильно зависят от материала, используемого в устройстве. Полупроводник TiO_2 представляет собой стабильную (как в рутиле, так и в анатазе – тетрагональную, и в бруките ромбическую) кристаллическую структуру. Анатаз является полупроводником n-типа, и было обнаружено, что сопротивление этой модификации уменьшается при воздействии газа-поллютанта. С другой стороны, рутильная фаза обладает проводимостью p-типа [46]. Их композитные смеси демонстрируют перколяционную проводимость, которая проявляет поведение n-типа, когда образец содержит <75% рутильного компонента, и становится p-типа при более высоких концентрациях этого компонента [47].

Не только смесь модификаций, но и введение дополнительных добавок улучшает эффективность диоксида титана. Среди доступных ионов переходных металлов Zn^{2+} является наиболее эффективным, поскольку ионные радиусы Ti^{4+} (0,061 нм) и Zn^{2+} (0,074 нм) отличаются всего на 13%, что делает их пригодными для получения твердого раствора [48-49]. В работе [50] золь-гель методом были синтезированы тонкие пленки TiO_2 , содержащие 2-10 мас. % Zn. Для синтезированных материалов была показана смешанная анатазно-рутильная модификация, причем вне зависимости от концентрации вводимых ионов размер частиц увеличивался от 27 до 57 нм. Газочувствительные свойства оценивали по парам этанола в количестве 10 % при 150 °С. Максимальная чувствительность этих образцов возрастает с увеличением вводимых ионов цинка, что обусловлено уменьшением ширины запрещенной зоны и увеличением пустот в образцах.

Использование различных методов синтеза, таких как гидротермальный, электроосаждение и анодирование, приводит к получению материалов с различной морфологией: стержней, трубок, волокон и т.д. Частицы с трубчатыми, стержневыми и волокнистыми формами обычно используются из-за их удлиненной формы, облегчающей контакт с газами,

что усиливает реакцию датчика. Наноплёнки, полученные методом магнетронного распыления, также используются в процессе газообнаружения. Эти нанослойные материалы могут работать при комнатной температуре и с хорошей чувствительностью. Так, например, [51] наностержни диоксида титана в рутильной модификации, полученные гидротермальным методом, показали отклик равный 70 по отношению к 5000 ppm изопропанола.

Методом анодирования также возможно получения наноструктур, например, нанотрубок [52-54]. В этом случае используется титановая фольга в растворах гликоля и фторида аммония, температура прокаливания составляет ~ 400-800 °С. Материалы используются для определения CO/NO₂, ацетона/этанола и H₂S. Согласно данным проведенных исследований, полученные нанотрубки обладали анатазной модификацией, характеризовались внутренним диаметром около 100 нм и хорошо выровненным распределением. Время отклика/восстановления при воздействии различных концентраций CO/NO₂ (10-100 ppm) составляло 3-4 мин при 400°С. Оптимальная температура для обнаружения H₂S (50 ppm) составляла около 300°С со временем отклика и восстановления 22 и 6 секунд, соответственно. С другой стороны, датчик ацетона/этанола продемонстрировал превосходную и обратимую реакцию при 200-300 °С.

Еще одним способом улучшения газочувствительных свойств является создание дефектной структуры, например, за счет присутствия ионов Ti³⁺ [55-57]. Данные материалы имеют нехарактерный для диоксида титана темный цвет, в связи с чем в научной литературе за ними закрепилось название «черный диоксид титана». Например, в работе [58] было установлено, что в структуре черного диоксида титана присутствует большое количество кислородных вакансий и связанных анион-радикалов O₂⁻, в результате чего в запрещенной зоне формируется высокая концентрация примесных состояний, что позволяет сенсорам на основе черного TiO₂ демонстрировать высокую чувствительность по отношению к парам этанола

(величина выходного сигнала в 6 раз выше, чем в случае сенсоров на основе TiO_2 , полученного золь-гель методом).

1.1.5. Области применения наноматериалов на основе TiO_2

Диоксид титана обладает рядом перспективных свойств, благодаря которым он находит свое применение во многих сферах современной промышленности (рис 3). Высокие фотокаталитические и сорбционные свойства позволяют использовать наноматериалы на основе диоксида титана для различных фильтров. Известны применения покрытий на основе диоксида титана в различных воздухоочистных сооружениях, в том числе, кондиционерах. Способность TiO_2 отражать солнечные лучи снижает нагрузку на кондиционеры и позволяет снизить энергопотребление. Однако при переходе к более плотной среде – водной – снижается скорость диффузии, а, следовательно, и эффективность катализа. Также при использовании ультрафиолетового облучения резко повышается стоимость очистных сооружений, поэтому необходимо улучшение материалов для возможности их использования при излучении видимого спектра.



Рисунок 3 – Области применения наноразмерных материалов TiO_2

Газочувствительные свойства наноматериалов на основе диоксида титана позволяют создавать чувствительные сенсоры и «электронные носы».

Интересно, что активация сенсора возможна не только при повышении рабочей температуры, но и при фотовозбуждении. Как правило, для газочувствительных сенсоров применяются пленочные материалы, т.к. конструкционно порошки менее подходят для эксплуатации.

Кроме традиционных применений в качестве фотокатализаторов и газочувствительных сенсоров, диоксид титана также является перспективным антибактериальным средством. Обладая высокой стабильностью, этот материал является биосовместимым [59-60]. Кроме того, было обнаружено, что наноструктуры TiO_2 эффективны для инактивации как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий [61]. Также диоксид титана эффективен для уничтожения микроорганизмов при освещении светом за счет высоких фотокаталитических свойств [62].

1.2. Способы получения наноматериалов на основе TiO_2

Интерес, проявляемый в современном материаловедении к получению нанокристаллических порошковых и пленочных материалов, вызван их уникальными физико-химическими свойствами и повышенной химической активностью за счет большой площади поверхности и тенденцией к миниатюризации различных изделий. Поэтому последние десятилетия активно развиваются способы синтеза наноразмерных материалов, что отражается в большом количестве публикаций [63-64].

Хорошо известно, что выбранный метод синтеза определяет морфологию и функциональные свойства получаемых материалов, обеспечивая тем самым необходимую область его применения, поэтому необходимо определить наиболее перспективные методы синтеза порошковых и пленочных материалов, обладающих высокими газочувствительными и фотокаталитическими свойствами. Как для наилучшей ФКА материалов на основе диоксида титана, так и для высокой газочувствительности сенсоров, необходимо получение наноразмерных частиц и возможность контроля их размера при синтезе, поскольку качество

полученных покрытий или порошков напрямую зависит от количества активных центров и площади поверхности синтезированного материала.

Общепринятой является классификация методов по способу получения материалов: физические, химические и физико-химические, однако четкой границы между химическими и физико-химическими, как правило, не проводят. Физические методы предполагают использование дорогостоящего оборудования (например, различные лазерные установки), необходима высокая квалификация персонала, следовательно, методы являются крайне затратными и зачастую не экологически чистыми.

В связи с этим в данной работе уделяется внимание физико-химическим методам получения материалов на основе TiO_2 , которые принято делить на газо-, жидко- и твердофазные. Отметим, что твердофазные методы для получения наноразмерных пленок и порошков диоксида титана практически не применяются. Чаще всего используются такие методы, как химический метод осаждения из газовой фазы, золь-гель синтез, гидротермальный и некоторые другие, которые будут рассмотрены ниже.

1.2.1. Химическое осаждение из газовой фазы

Химическое осаждение из газовой (паровой) фазы или химическое парофазное осаждение применяется как для получения высокочистых порошковых материалов, так и для синтеза тонких пленок. Стоит отметить, что наибольшее применение данный метод находит для получения пленочных покрытий, поскольку отличается относительной простотой оборудования и возможностью получения пленок хорошего качества с достаточно высокой скоростью. В ходе данного метода синтеза подложка с необходимым материалом помещается в пары того вещества (веществ), которые при повышенных температурах взаимодействуют с материалом подложки и формируют на ее поверхности необходимый целевой продукт. Как правило, активировать процесс можно не только термическим способом, но также лазерным или плазменным методом. Процесс возможен при атмосферном, пониженном давлении или в вакууме.

В ходе работы [65] были синтезированы наночастицы диоксида титана, допированные катионами d- и f-металлов. В качестве прекурсора был выбран тетраизопророксид титана, помещенный в барботажную камеру, а в качестве газа-носителя использовали инертную атмосферу аргона. Температура подложки, на которую наносили прекурсор, составляла 600 °С. Исследование фазового состава материала показало, что вне зависимости от вида допирующего металла (концентрация одинакова и составляла 1%), для материалов характерна структура анатаза, размер частиц не превышает 27 нм. Также авторами показано, что синтезированные материалы обладают высокой ФКА – разрушение модельного загрязнителя на 90% достигалось за 25 минут, тогда как на разрушение коммерческого фотокатализатора Degussa P25 (содержание анатаза 80%, рутила – 20%) необходимо 60 минут.

Как было подчеркнуто выше, метод химического осаждения из газовой фазы чаще применяется для получения пленочных покрытий, чем для синтеза порошковых наноматериалов. Интересно, что данный метод позволяет получать как тонкие пленки, так и различные наноструктуры. В работе [66] были исследованы нанокристаллические пленки TiO_2 , нанесенные методом химического осаждения из газовой фазы на различные подложки при температуре 320°C с использованием тетрахлорида титана в качестве прекурсора и показано, что природа подложек влияет на размер и распределение нанозерен в пленках [67-68].

Также рассматриваемый метод может быть использован для покрытия золотых нанотрубок концентрическими внешними нанотрубками TiS_2 . Первый этап состоит в нанесении безэлектродного покрытия Au-каналцев или фибрилл в поры мембраны шаблона. Поверхностный слой золота удаляют с одной стороны покрытой мембраны, и мембрана растворяется. Полученная структура представляет собой массив трубочек или фибрилл золота. Эта структура подвергается воздействию газов-прекурсоров, используемых для осуществления парофазного осаждения и покрывается наружными каналцами TiS_2 [69].

Несмотря на широкую область применения данного метода синтеза, среди недостатков стоит отметить широкое распределение частиц по размерам, низкую производительность, необходимость использования плазменных или лазерных устройств для активации процесса.

1.2.2. Магнетронное распыление

В основе данного способа синтеза лежит катодное распыление мишени на подложку в плазме магнетронного разряда (диодный газовый разряд, характеризующийся ортогональным расположением линий электрических и магнитных полей). Как правило, синтез ведется в инертной атмосфере. Основной идеей магнетронного распыления служит способ формирования однородной пленки: бомбардирующие мишени при попадании на подложку распыляют ее. Синтезируемые таким образом материалы могут быть использованы в различных областях, в том числе в качестве антикоррозийного покрытия. Так, например, изучение влияния толщины наносимых слоев (220-720 нм) в пленках диоксида титана, полученных методом магнетронного распыления, на качество антикоррозийной защиты, показало, что увеличение толщины пленки приводит к увеличению стойкости покрытия и более медленному проникновению кислорода [70]. По мнению авторов, увеличение толщины пленок приводит к увеличению кристаллитов, что вызвано кристаллизацией и зарождением в процессе осаждения. Увеличение кристаллитов приводит к уменьшению концентрации дислокаций в структуре и, следовательно, уменьшению количества дефектов.

Стоит отметить, что данным методом не получают порошковые материалы, а для получения тонких пленок метод магнетронного распыления является крайне дорогостоящим, требующим высокотехнологичного оборудования и соответствующей квалификации персонала.

1.2.3. Спрей-пиролиз

Данный метод находит свое применение как для синтеза порошковых материалов, так и для пленочных покрытий, однако наиболее применим для пленок. Для получения порошков используется разложение различных

органических, металлоорганических и неорганических соединений с целью получения твердой оксидной и газовой фаз, причем наиболее распространенным является пиролиз аэрозолей, спрей-пиролиз или распылительный пиролиз. Как и в случае с методом магнетронного распыления, спрей-пиролиз позволяет получать качественные покрытия с большой площадью поверхности, позволяющей использовать материалы как в качестве фотокатализаторов, так и газочувствительных сенсоров. В основе метода спрей-пиролиза лежит термическое разложение раствора прекурсора в виде аэрозоля, который содержит ионы синтезируемого материала в стехиометрическом соотношении. Конденсация происходит на поверхность подготовленных и разогретых подложек, при этом температура нагрева будет влиять на свойства получаемых покрытий. Метод является доступным, пригоден для получения устойчивых оксидных материалов, однако одной из серьезных проблем является получение загрязненного материала, поскольку в ходе синтеза выделяются газообразные продукты, загрязняющие, в том числе, и атмосферу. Получение анатазной модификации этим синтезом крайне затруднено, т.к. высокие температуры синтеза более пригодны для получения рутильной модификации, не обладающей высокой ФКА.

Так, например, при синтезе методом спрей-пиролиза показано изменение свойств пленок диоксида титана в зависимости от температуры нанесения. Температура финального обжига при этом была одинакова для всех материалов и составляла 500 °С [71]. Толщина пленочных покрытий составляла 110, 180 и 240 нм для температур нанесения 250, 350 и 450 °С, соответственно. С увеличением температуры также наблюдалось увеличение кристалличности материалов с 33 до 98 %. Интересно, что вне зависимости от температуры, при которой были нанесены покрытия, для всех материалов была характерна структура анатаза. В ходе исследования авторами сделан вывод об оптимальной температуре нанесения пленочных покрытий – 350 °С, поскольку при этой температуре показано наибольшее содержание ОН⁻ групп на поверхности пленок, которые могут способствовать высокой ФКА.

1.2.4. Метод химического осаждения

Осаждение и соосаждение из растворов является одним из наиболее распространенных методов синтеза наноматериалов на основе диоксида титана. Получение целевого продукта происходит путем смешивания раствора неорганической соли металла (чаще всего, нитраты, хлориды или ацетаты) с осадителем (например, раствор аммиака) с целью получения промежуточного продукта (гидроксида), который будет очищен, отделен от раствора и подвергнут термической обработке. Основной особенностью данного метода является широкая доступность, относительная простота, однако в ходе осаждения получают большое количество наночастиц с широким распределением размеров, обладающих высокой пористостью.

Одним из наиболее распространенных методов получения материалов на основе диоксида титана из алкоксидов [72] является получение из тетраизопропоксида или тетрабутоксида титана. Показано, что вне зависимости от природы использованного растворителя, материалы содержат аморфный диоксид титана, который переходит в фазу анатаза при прокаливании (450 °C). В случае применения растворителей [73] с небольшой молярной массой и использованием ацетилацетона, происходит стабилизация коллоидного раствора, что и является отличительной особенностью описываемой работы, поскольку это препятствует замедлению гидролиза и конденсации, приводя к уменьшению размеров частиц.

1.2.5. Золь-гель метод

В основе метода лежит гидролиз соединений титана с последующей поликонденсацией, чаще всего в качестве прекурсора используется тетрахлорид титана [74]. За стадией гидролиза при пониженной температуре происходит осаждение раствором аммиака с целью получения стабильного геля. Далее проводят очистку от примесных хлорид-ионов методом многократной декантации, высушивают полученный порошковый материал и прокаливают при заданной температуре. В случае получения наноматериалов, модифицированных какими-либо добавками, ведется

совместное осаждение гидроксидов до значений pH, соответствующих гидроксиду добавочного катиона [75].

В случае использования в качестве прекурсора изопророксида титана, также возможно получение наноразмерных частиц. Авторами [76] были получены наноматериалы Fe-TiO₂ с минимальным размером частиц (18 нм) для материалов, содержащих 4 мол. % Fe³⁺. Однако использование органических исходных веществ и растворителей приводит к образованию большого количества загрязненных сточных вод, поэтому данный метод не является экологически безопасным.

Для синтеза золь-гель методом используются различные органические растворители, позволяющие получать пленочные покрытия с различными свойствами. Основным критерием выбора растворителя является его способность сформировать однородную поверхность на выбранной подложке, т.е. при взаимодействии с растворителем она должна обладать хорошей смачиваемостью. Так, например, в ходе исследования авторами [77] показано, что вне зависимости от используемого растворителя (метанол, этанол, изопроропанол, бутанол-1) были получены пленки диоксида титана в анатазной модификации. Однако, с уменьшением углеводородных радикалов, наблюдалось увеличение размеров частиц (9,3 нм при использовании бутанола-1 и 12,2 нм при использовании метанола), а также отсутствие агломератов при использовании бутанола-1.

Еще одним важным фактором для формирования качественного пленочного покрытия является способ нанесения прекурсоров. Так, например, методы налива или погружения являются наиболее предпочтительными. Изучение тонких пленок диоксида титана, модифицированного железом, синтезированных методом погружения с последующим прокаливанием при 500 °С, показало, что пленки обладают однородной гомогенной поверхностью [78]. Также авторами было показано увеличение фотокаталитической активности в 2-2,5 раза по сравнению с чистым диоксидом титана. Разрушения модельного загрязнителя метилового

оранжевого на 95% (концентрация 100 ppm) удалось достичь за 3 ч облучения солнечным светом.

Также золь-гель методом погружения были получены пленочные материалы Sn-TiO₂, состоящие из наночастиц от 19 до 26 нм [79]. Интересно, что наилучшие фотокаталитические свойства были показаны для материалов, содержащих минимальное количество ионов олова (4+) – 1%.

Однако золь-гель метод хоть и является наиболее простым и экономически выгодным, обладает рядом недостатков, среди которых может быть плохая воспроизводимость, длительность эксперимента и невозможность получения однородного покрытия [80]. Качественные пленочные покрытия (однородные и без сколов, с возможностью многократного нанесения слоев и т.д.) могут быть получены различными физико-химическими методами, специфическими для пленок, например, микроэмульсионным синтезом, спрей-пиролизом, методами магнетронного распыления, химического испарения, электрохимического нанесения и т.д.

При анализе работ других исследователей может быть сделан вывод об успешности использования золь-гель метода для получения порошковых наноразмерных частиц диоксида титана преимущественно в анатазной модификации, причем на размер получаемых частиц будет влиять ряд параметров, включая природу веществ, используемых при синтезе, скорость осаждения, среду раствора и температуру синтеза. Золь-гель метод является наиболее простым, экономически выгодным и экологически безвредным, позволяет получать наноразмерные частицы.

Пленочные наноматериалы на основе диоксида титана могут быть получены золь-гель методом. Синтезированные материалы обладают высокими газочувствительными и фотокаталитическими свойствами, однако плохо прозрачны в видимой области спектра.

1.2.6. Гидротермальный и сольвотермальный синтез

При гидротермальном и сольвотермальном синтезе получение материалов проводится при повышенном давлении. При этом для получения

TiO₂, как правило, применяют дальнейшую термическую обработку. При синтезе используется специализированное оборудование (установки для гидротермального синтеза и/или гидротермальные ячейки). Данный метод не требует сложного оборудования, является экологически чистым, поскольку не предполагает использования токсичных органических растворителей и дополнительного термического или другого воздействия. Однако в связи с особенностью синтеза сложно организовать процесс в непрерывном режиме в промышленных масштабах. Как правило, этот метод применяется для выращивания различных наноструктур – стержней, трубок, лент и т.д., поскольку позволяет получать материалы, растущие в определенном направлении. Однако возможно и применение для синтеза частиц с неупорядоченной структурой. Условия гидротермальной обработки напрямую влияют на свойства синтезируемых материалов: чем выше температура синтеза, тем больше размер частиц получаемого продукта.

Так, например, для наностержней, выращенных гидротермально на стеклянных подложках с проводящим слоем оксида олова, допированного фтором (FTO), при температурах 120, 140, 160, 180, 200 °C (время обработки составляет 24 часа во всех случаях) показано нелинейное изменение диаметра наностержней: 55, 175, 120, 100, 125 нм, соответственно. По мнению авторов, это может быть вызвано конкуренцией между ростом и растворением кристаллов [81]. При непродолжительном синтезе раствор насыщен солью титана и превалирует рост кристаллов, а с увеличением времени синтеза концентрация соли в растворе уменьшается. В этот момент начинает наблюдаться растворение кристаллов с поверхности, особенно по границе раздела FTO–TiO₂, из-за различий в кристаллической структуре фаз.

В случае синтеза сферических частиц может быть показана бóльшая фотокаталитическая активность для материалов, синтезированных гидротермально, чем для аналогичных, синтезированных золь-гель методом. Это может быть достигнуто за счет бóльшей площади поверхности, и как следствие, бóльшей концентрации дефектов [82].

Как и в случае с порошковыми материалами, гидротермальный синтез тонких пленок используется, как правило, для синтеза наноструктур на различных подложках – нанотрубок, наностержней и т.д. При этом особенностью синтеза покрытия из структурированных материалов является необходимость получения качественного затравочного слоя без сколов и трещин. Он может быть получен любым из описанных ранее способом, а гидротермальная обработка будет являться вторым этапом синтеза. Условия синтеза – температура и время выдержки – напрямую влияют на свойства получаемых наностержней. Чем больше время выдержки и температура, тем больше длина синтезируемых наноструктур.

В ходе работы [83] авторами показано влияние температуры гидротермальной обработки на получаемые пленки диоксида титана в течение одинакового времени обработки (2 часа). На поверхности образцов пленок, обработанных при температуре 90°C, наблюдается множество трещин. Известно, что диффузия между подложкой и пленкой происходит незначительно при низкой температуре. Следовательно, пленка не является прочной и легко разрушается при удалении органических соединений, что приведет к образованию трещин. С повышением температуры реакции пленка становится гладкой. Однако трещины появляются на поверхности пленок, обработанных при температуре более 140 °C, что связано с усиленной диффузией на границе раздела и более высокой скоростью удаления органических соединений при относительно высокой температуре.

При 150 °C диаметр пор составляет около 10 нм, а размер кристаллитов TiO₂ составляет около 6 нм. При температуре выше 210°C пористые структуры исчезают и становятся более упорядоченными с увеличением времени обработки. Быстрое удаление органических соединений или усиленная диффузия на границе раздела способствует образованию трещин на поверхности пленочных образцов. Высокая степень окристаллизованности и однородная пористая структура обуславливают высокую

фотокаталитическую активность пленки TiO_2 в отношении разложения газообразного формальдегида.

Сольвотермический метод синтеза имеет определенные сходства с гидротермальным, однако растворы прекурсоров не являются водными. Данный метод синтеза имеет ряд преимуществ, поскольку позволяет более точно контролировать размеры получаемых наночастиц и направление роста наноструктур путем изменения температуры обработки, времени выдержки или типов прекурсоров. В ходе синтеза частиц диоксида титана сольвотермическим методом были получены наноразмерные материалы в анатазной модификации с размером частиц около 7 нм [84]. Авторами показано практически полное разрушение (98%) модельного загрязнителя метилового оранжевого за 20 минут облучения УФ светом. В случае использования гидротермального метода синтеза, таких результатов удалось добиться только за 25 минут облучения, при этом размер частиц был несколько больше и составил 12 нм [85].

1.2.7. Метод окислительного пиролиза

Метод окислительного пиролиза был успешно применен для получения тонких наноструктурированных пленок чистого диоксида титана [86]. Полученные данным методом пленки имеют однородную поверхность, состоят из нанокристаллитов размером 13 нм. Толщина пленок может варьироваться путем многократного нанесения раствора прекурсора и составлять 34 нм и более. Важной отличительной характеристикой пленок является их высокая прозрачность, что делает этот метод синтеза перспективным для получения оптических материалов. При этом показано, что пленки снижают сопротивление примерно на 2 порядка при нагревании от комнатной температуры до 300 °С, что подтверждает потенциальную возможность их использования для сенсоров газов. Однако показана невысокая чувствительность чистых пленок диоксида титана. Также установлены фотокаталитические свойства полученных пленок (разложение метиленового синего на 91 % за 30 мин облучения УФ-светом). Поэтому

требуется доработка материалов с целью улучшения их функциональных свойств, в том числе для фотокатализа под действием солнечного излучения.

1.2.8. Другие методы синтеза

Метод электроосаждения, как правило, используется для нанесения тонкопленочного покрытия на подложку, обычно металлическую, под действием восстановления на катоде. Подложку используют в качестве катода и погружают в раствор, содержащий соль осаждаемого металла. Ионы металлов, присутствующие в растворе, притягиваются к катоду и восстанавливаются до металлической формы [67]. Для получения порошковых наноматериалов анатаза данный метод синтеза практически не применяется, поскольку образуется рутильная модификация, не обладающая фотокаталитическими свойствами.

Шаблон анодной глиноземной мембраны используется для электроосаждения нанопроволок титана на поверхности подложки [87]. Так, например, в работе [67] используется 0,2 М раствор трихлорида титана с $\text{pH} = 2$, методом импульсного электроосаждения соединения титана осаждаются в поры анодной глиноземной мембраны. При нагревании нанесенного шаблона при 500 °С в течение 4 ч и последующим удалением, могут быть получены чистые нанопроволоки анатазной модификации. Как правило, получаемые структуры являются аморфными, что является недостатком данного метода синтеза, поэтому необходима термическая обработка для придания бóльшей степени кристалличности. Однако в этом случае возможно отслаивание от подложки, что также относится к недостаткам синтеза [88].

Метод химического окисления применяется в основном для синтеза наноструктурированных материалов на основе диоксида титана в виде покрытий. Например, авторами в [89] были синтезированы массивы наностержней путем помещения пластины металлического титана в раствор 30% перекиси водорода на 72 часа при температуре 55 °С. Полученные материалы имели размеры от 30 до 150 нм в длину. В ходе исследования

было показано, что введение дополнительных анионов способно влиять на кристаллическую структуру получаемого материала. Добавление фторид- или сульфат-анионов приводит к получению диоксида титана в анатазной модификации, тогда как введение хлорид-анионов приводит к формированию смешанной анатазно-рутильной модификации.

Процесс гидролиза тетраизопророксида титана непосредственно в мицеллах лежит в основе **мицелярного (микроэмульсионного)** метода синтеза. Регулировка размеров получаемых частиц возможна за счет контроля соотношения составов микроэмульсии, температуры проведения процесса и концентрации исходных компонентов. В качестве поверхностно-активных веществ, способствующих образованию мицелл, могут выступать как неионные вещества типа Тритон Х-100, так и анионные типа АОТ – бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия. Данный метод является относительно простым, не требующим высокой квалификации персонала или дорогостоящего оборудования, однако не считается экологически чистым из-за большого количества выбросов в сточные воды. Еще одной проблемой данного метода можно считать агрегацию получаемых наночастиц, что потребует введения дополнительной стадии микроволнового или другого воздействия. Например, в ходе работы [90] показано формирование мицелл диоксида титана с помощью Тритон Х-100 и АОТ. Тонкая пленка мицеллы, нанесенная на поверхность стеклянной пластины, имеет гладкую поверхность и не имеет никаких разрывов на поверхности. Размер мицеллы был найден в диапазоне 1-50 нм, тогда как вся пленка с АОТ имела толщину 200 нм, и слегка шероховатую поверхность [67].

Поскольку одной из характерной особенности наноразмерных порошков TiO_2 является склонность к агломерации, за счет чего уменьшается рабочая удельная поверхность и готовые материалы теряют свои уникальные свойства, разделение частиц является важной задачей. Среди возможных способов воздействия являются микроволновые, ультразвуковые или другие

способы. Использование ультразвуковых методов синтеза для получения наночастиц диоксида титана оказывает значительное влияние на их размеры.

Сонохимический метод синтеза может быть условно разделен на два типа – использование ультразвука и последующее осаждение наночастиц или разрушение наночастиц в жидкой фазе с целью разъединения агломерированных частиц. Так, например, в работе [91] описан способ синтеза нанотрубок диоксида титана: гранулированные частицы диоксида титана были растворены в 10 М растворе гидроксида натрия при комнатной температуре и интенсивном перемешивании. Полученный раствор обрабатывали в ультразвуковой ванне при той же температуре 2 часа, осадок центрифугировали и высушивали. В результате были синтезированы нанотрубки со средним диаметром 18 нм и длиной десятки микрон.

В основе **микроволнового** метода синтеза лежит обработка материала диэлектрической природы микроволновым излучением с мощностью 900-2450 МГц. На более низких микроволновых частотах токи, протекающие внутри материала из-за движения ионных составляющих, могут передавать энергию от микроволнового поля к материалу. На более высоких частотах поглощение энергии происходит главным образом за счет молекул с постоянным диполем, которые имеют тенденцию переориентироваться под воздействием микроволнового электрического поля. Данный метод служит в основном для получения наноструктурированных материалов.

Так, синтез нанотрубок TiO_2 осуществляли путем усиленного гидролиза в гидротермальных условиях, начиная с 0,5 М раствора TiOCl_2 , с использованием как обычной, так и микроволновой термической обработки [92]. Были использованы микроволны с частотой 2,45 Гц, с контролем температуры и давления ($P_{\text{max}}=14$ атм). Согласно литературным данным [93], микроволновую гидротермальную обработку проводят при 195°C в течение различного времени от 5 мин до 1 ч. Время, давление/температура и мощность контролируются компьютером. После реакции полученные суспензии, имеющие $\text{pH} = 0,9-1$, промывали дистиллированной водой для

удаления Cl^- и 0,1 М NaOH для нейтрализации избыточной кислотности. В результате были получены нанотрубки со средним диаметром 9 нм.

Микроволновое или ультразвуковое воздействие на материалы может применяться на одной из стадий многоступенчатого синтеза, что значительно увеличивает время процесса, и в ряде случаев требует введения дополнительной стадии очистки. Увеличение количества стадий приводит к ухудшению качества и снижению выхода продукта, а также затрудняет запуск процесса в автоматическом режиме.

1.3. Способы повышение эффективности порошковых и пленочных материалов на основе диоксида титана

Практическое использование чистого диоксида титана в области фотокатализа и газовой сенсорики ограничено следующими факторами:

- ширина запрещенной зоны TiO_2 равна 3,2 эВ, что требует применения УФ-излучения для активации и ограничивает применение солнечного света для фотовозбуждения;
- низкая эффективность фотокатализа за счет высокой скорости рекомбинации электрон-дырочных пар;
- низкая концентрация дефектов, что не позволяет создать эффективно работающий газочувствительный датчик.

Для увеличения эффективности работы фотокатализаторов и материалов газочувствительных датчиков применяются различные методы, среди которых можно выделить:

- увеличение удельной площади поверхности материалов [94], например, создание наноматериалов [95-96] или структурированных материалов [7];
- введение различных модифицирующих добавок [97-98];
- создание композитов, например, «оксид-оксид» [99].

Для газовой сенсорики важными показателями материала является площадь рабочей поверхности, чувствительность к газу-токсиканту, высокая избирательность к детектируемому газу, ширина запрещенной зоны и концентрация дефектов внутри структуры получаемого материала.

1.3.1. Изменение удельной площади поверхности материалов

Размер частиц является решающим фактором, влияющим на рабочие характеристики фотокаталитических материалов. Размер и форма катализатора влияют на структуру его поверхности, что затем приводит к различным каталитическим характеристикам [100-101]. Так, например, по сравнению с объемным TiO_2 , гранулированные наночастицы имеют бóльшую площадь поверхности, содержат больше активных центров и проявляют улучшенную фотокаталитическую активность, фотоэлектрохимические свойства и чувствительность к газу [102-103]. Поэтому рядом исследователей был сделан вывод о преимуществе использования в фотокатализе и газовой сенсорики наноразмерных материалов с большой площадью поверхности. Так, например, в работе [104] были успешно синтезированы наночастицы TiO_2 с размерами частиц 17-29 нм и обнаружено, что ширина запрещенной зоны наночастиц TiO_2 зависит от размера частиц. Для частиц 17-29 нм наблюдалось снижение ширины запрещенной зоны, однако для частиц размеров около 3 нм ширина запрещенной зоны вновь увеличилась. По мнению авторов, такие закономерности могут быть объяснены как делокализацией молекулярных орбиталей, которая, в свою очередь, создает энергетические ловушки и поверхностные состояния на краю запрещенной зоны, так и эффектом квантования.

В случае уменьшения размеров частиц, создания наноструктурированных материалов с ориентированной поверхностью или гетероструктур типа «диоксид титана + другой оксид», наблюдается значительное увеличение площади поверхности материала. Данное обстоятельство, в свою очередь, способствует повышению фотокаталитических и газочувствительных свойств. По сравнению с

наночастицами и нанопленками, нанотрубки продемонстрировали наилучшую фотокаталитическую активность при облучении видимым светом благодаря минимальной ширине запрещенной зоны [105]. По мнению авторов, такие результаты могут быть объяснены разделением фотогенерированных носителей на поверхности структурированных материалов; как правило, чем выше скорость переноса электронов, тем выше фотокаталитические характеристики. Аналогичные результаты и выводы были получены для различных наноструктур TiO_2 , и было показано, что нановолокна и нанотрубки демонстрируют наилучшую фотокаталитическую активность: это достигается за счет наибольшей концентрации кислородных вакансий и большего числа активных центров, что приводит к активному образованию радикалов [106].

Если же использовать не частицы, а слои, то материалы проявляют значительную газочувствительность. Было показано положительное влияние небольших количеств вводимых ионов цинка (0,5 и 1 мас. %) на газочувствительные свойства пленок диоксида титана [107]. Слои TiO_2/ZnO были нанесены методом электронно-лучевого испарения с ионной поддержкой при различных концентрациях легирующего вещества. Для синтезированных материалов была характерна анатазная модификация вне зависимости от количества вводимых добавок. Было обнаружено, что проводимость датчика увеличивается с увеличением содержания ZnO до 1%. Низкая концентрация ZnO (1%) увеличивает чувствительность к ацетону и этанолу, в то время как чувствительность к CO , NO_2 и аммиаку очень низкая. Однако высокая концентрация ZnO (5-10%) снижает чувствительность ко всем тестируемым газам. Пленки ZnO-TiO_2 проявляют максимальную чувствительность к ацетону и этанолу при рабочей температуре 400°C . Таким образом, небольшое количество ZnO сделало датчик TiO_2 селективным по отношению к парам ацетона и спирта, в то время как высокие концентрации ZnO , по-видимому, нежелательны для применения при измерении газов.

1.3.2. Введение различных модифицирующих добавок

Большим потенциалом как для газочувствительных датчиков, так и для фотокаталитической очистки и обеззараживания, обладают материалы, содержащие какую-либо добавку. Введение модифицирующих добавок может влиять на кристаллическую структуру, характер свойств поверхности материала, количество адсорбированных частиц, распределение носителей зарядов (электрон-дырочных пар), температуру фазового перехода анатаз-рутил и прочие свойства. Именно модифицирование различными добавками является наиболее часто используемым, т.к. введение различных катионов и/или анионов в кристаллическую структуру диоксида титана позволяет создать дополнительное поглощение в видимой области спектра, что является весьма ценным, т.к. позволяет использовать для фотокатализа энергию солнечного света [108]. В этом случае возможны три варианта: модифицирование катионами, анионами или совместное модифицирование катионами и анионами.

В случае введения соединений катионов металлов возможны несколько вариантов размещения модифицирующих агентов в структуре диоксида титана: встраивание ионов металлов в кристаллическую структуру на позиции титана (для катионов с близким Ti^{4+} ионным радиусом: Sb^{3+} , Zn^{2+} , In^{3+}) или размещение в октаэдрических пустотах (в случае крупных катионов, таких как W^{6+} , Nb^{5+} и др.) [109]. Кроме того, использование металлов с более низкой степенью окисления, чем у титана, приводит к увеличению проводимости p-типа [110]. Аналогично, использование катионов с более высокой степенью окисления увеличивает проводимость n-типа [111].

В случае катионного модифицирования чаще всего используют катионы d-металлов ввиду дороговизны f-металлов. Установлено, что концентрация модифицирующей примеси изменяет распределение заряда на поверхности диоксида титана, а также влияет на фотокаталитическую активность материалов [112].

Исследование влияния катионов d- и f-металлов (Pd, Pt, Fe, Nd) на фотокаталитические свойства диоксида титана, синтезированного методом химического осаждения из газовой фазы, показало, что при одинаковой концентрации вводимых допантов (1%) наилучшие показатели достигаются для материала, допированного неодимом (3+) [65]. В этом случае удается достигнуть деградации хлорфенола на 90% за 25 минут облучения УФ светом. По мнению авторов, значительное влияние на процесс фотокатализа осуществляет размерный фактор. В наночастицах захват электронов уменьшает поверхностную рекомбинацию и позволяет дыркам диффундировать к поверхности частиц и участвовать в реакции окисления. Любая добавка, которая эффективно увеличивает локализованный положительный заряд, улучшит окисление хлорфенолов. Nd^{3+} имеет наибольший ионный радиус, 0,983 Å, что намного больше, чем у Ti^{4+} , 0,605 Å. Ионный радиус Pd^{2+} также больше, чем у Ti^{4+} . Fe^{3+} и Pt^{4+} , с другой стороны, имеют ионный радиус, который относительно мал и сравним с ионным радиусом Ti^{4+} . Сходство ионных радиусов способствует замещающему включению модифицирующих агентов. Замещение менее полезно для улавливания электрона, поскольку локальное распределение заряда нарушается лишь незначительно, если вообще нарушается. С другой стороны, ионы Nd^{3+} и Pd^{2+} намного больше, чем Ti^{4+} . Следовательно, для них энергетически предпочтительнее входить в узлы решетки анатаза. Высокое сродство Nd^{3+} и Pd^{2+} к кислороду вызывает сильную связь легирующей примеси с кислородом. Это эффективно создает локализованный положительный заряд вокруг Ti и/или образует кислородную вакансию. Обе эти возможности помогают формировать электронные ловушки, увеличивая время жизни дырок.

В ходе работы [113] авторами золь-гель методом были получены порошковые материалы в виде сферических наночастиц чистого диоксида титана, допированные катионами железа (3+). Показано, что в случае введения 3 % и 7 % железа наблюдается уменьшение размеров частиц с 9,64

нм (чистый TiO_2) до 7,48 и 7,00 нм, соответственно. Кроме того, для этих же материалов показано уменьшение ширины запрещенной зоны с 3,15 эВ до 2,80 и 2,44 эВ, соответственно. По мнению авторов, это объясняется добавлением ионов Fe^{3+} , что приводит к образованию нового энергетического уровня легирующей примеси вблизи валентной зоны TiO_2 [114]. Наиболее фотокаталитически активным является материал, содержащий 3% железа: авторам удалось добиться разрушения модельного загрязнителя метиленового синего на 97,31% за 150 минут облучения видимым светом, тогда как для материала, содержащего 7% Fe^{3+} , при этих же условиях разложению подверглось 79,08% красителя.

Еще одной перспективной добавкой для увеличения фотокаталитических свойств является цинк (0,74 Å). Ионные радиусы цинка и титана близки, поэтому возможно внедрение цинка на позиции титана в кристаллической решетке. В ряде работ при сравнении материалов, допированных цинком и каким-либо другим катионом (допирование ионами алюминия [115] или железа [116] ухудшало свойства материалов) сделан выбор в пользу цинка (2+), что позволяет делать вывод о положительном влиянии данного катиона на фотокаталитические свойства диоксида титана. В ходе исследования, описанного в [117], методом гидротермального синтеза был синтезирован диоксид титана, допированный ионами цинка. Этот материал проявлял высокую фотокаталитическую активность в видимом диапазоне, что объяснялось частичным восстановлением Ti^{4+} до Ti^{3+} .

Для газочувствительных датчиков добавка в виде оксида цинка также является достаточно перспективной. Наноккомпозит оксид цинка/оксид титана [118], допированный оловом (TZO/ TiO_2), был получен двумя способами: массивы нанотрубок TiO_2 выращивались анодным окислением титановой фольги и пленки TZO наносили на TiO_2 , полученный предварительно гидротермальным способом. Показано, что диаметр наночастиц TiO_2 находился в диапазоне от 40 нм до 90 нм при толщине стенок приблизительно 10 нм. Согласно данным рентгенофазового анализа,

для материалов характерна смесь фаз анатаза, цинкита и тетрагональной структуры диоксида олова. Синтезированные оксиды были использованы в качестве газочувствительных датчиков по отношению к 1 % водорода при рабочих температурах 100 и 160 °С, наилучший отклик составил 1,31 и 1,48, соответственно. Сравнивая данную работу с другими исследованиями, авторами было показано преимущество модифицированных материалов по сравнению с пленками чистого диоксида титана, для которых отклик 1,24 был показан при рабочей температуре 225 °С [119].

В работе [107] было описано получение тонких пленок $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$, нанесенных методом ионно-стимулированного электронно-лучевого испарения с содержанием ZnO 1 и 5 %. После нанесения слои $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ отжигались при температуре 500 °С и имели толщину 300 нм. Наилучшую газочувствительность показали пленки состава $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ с содержанием ZnO (1%) при рабочей температуре 400 °С. Максимальный отклик образца на воздействие диоксида азота с концентрацией 100 ppm был менее единицы.

Среди р-металлов широко используется олово. Было обнаружено [120], что Sn^{4+} замещает титан в кристаллической решетке диоксида титана, что способствует расширению элементарной ячейки; кроме того, олово улучшает фотокаталитическую активность в видимом диапазоне за счет увеличения скорости разделения фотогенерированных электронов и дырок на поверхности диоксида титана. Температура перехода анатаз-рутил повышалась с увеличением концентрации ионов олова с 1 до 5 мол. %, также было показано, что добавление ионов олова приводит к изменению формы наночастиц диоксида титана от более или менее сферической формы до гексагональной [121].

Однако, по мнению некоторых авторов [122], катионное модифицирование не всегда улучшает фотокаталитическую активность материалов, поэтому наиболее перспективным представляется анионное модифицирование или катион-анионное модифицирование.

При **анионном модифицировании** возможны несколько механизмов: размещение ионов неметаллов на поверхности или в межкристаллическом пространстве, а также модифицирование, при котором неметаллы занимают анионные позиции кислорода. В качестве модифицирующих агентов успешно применяются атомы элементов-неметаллов (сера, азот, углерод) или анионы (F^- , PO_4^{3-} , Cl^- и др.) [123-125]. Использование азота и фтора является достаточно перспективным [125], поскольку радиусы этих элементов (F^- 1.3 Å) близки к радиусу кислорода (1.36 Å) и могут эффективно замещать его в кристаллической решетке диоксида титана.

В работе [126] авторы исследовали фотокаталитическую активность диоксида титана, допированного азотом и прокаливаемого при различных температурах. Показано, что фотокаталитическая активность увеличивалась при облучении светом как ультрафиолетового, так и видимого диапазона по мере повышения температуры прокаливания, достигая своего максимума при 400 °С. Дальнейшее повышение температуры привело к снижению фотокаталитической активности и при облучении видимым, и УФ-излучением. Введение азота привело к значительному сужению ширины запрещенной зоны, что привело к улучшению фотоактивности модифицированных фотокатализаторов по сравнению с чистым TiO_2 .

В работе [127] подробно описаны синтез и свойства материалов на основе диоксида титана, допированного фторид-ионами. Показано, что в сравнении с фосфором и хлорид-анионом, материал с добавлением фтора проявляет более высокие фотокаталитические свойства вне зависимости от способа получения материала и в более широком температурном интервале. Было установлено, что введение ионов фтора в качестве модифицирующей добавки позволяет не только подавить формирование фазы брукита, но и предотвратить переход анатаза в рутил [128] до температуры 900 °С включительно.

Мезопористый анион-допированный N-F, S и C диоксид титана использовался в работе [129]. Проведенные исследования показали, что

включение анионных частиц в структуру титана приводит к эффективному расширению оптического поглощения в видимом диапазоне за счет формирования внутригрупповых дефектов.

Комбинация из различных методов также находит свое применение при улучшении свойств материалов. При использовании различных форм структурированных материалов наилучшие результаты были получены для полых сфер и наноллистов. Хорошие результаты для наноллистов были достигнуты благодаря высокому проценту открытых граней (001) и фторированию поверхности, поскольку ионы фтора адсорбируются в основном на поверхности анатаза (001), что приводит к снижению поверхностной энергии. Лучшая фотокаталитическая активность полых сфер по сравнению с наночастицами может быть результатом структуры, которая обеспечивает лучший захват света, более легкую диффузию и улавливание загрязняющих веществ [130]. Кроме того, полые сферы проявляют лучшую фотокаталитическую активность по сравнению с наночастицами и нанопластинками благодаря лучшей адсорбции загрязняющих веществ на большем количестве активных центров, высокой кристалличности и большему содержанию модификации анатаза [131]. Таким образом, на основании различных исследований можно сделать вывод, что использование наноструктурированных и полых материалов в качестве перспективных фотокатализаторов предпочтительнее из-за сочетания высокой площади поверхности и большого количества активных центров.

Другим наиболее современным и перспективным способом улучшения фотокаталитической активности является **содопирование** – двойное или совместное допирование. По мнению ряда исследователей, данный способ приводит к увеличению ряда собственных дефектов TiO_2 (катионные или анионные вакансии), и тогда роль допантов состоит в увеличении и стабилизации этих дефектов [132-133]. Возможно три варианта совместного допирования – катионное, анионное или катионно-анионное. Наиболее перспективным представляется именно катион-анионное допирование,

поскольку возможно одновременное замещение позиций титана катионами, а кислорода – анионами. В этом случае выбор пары модифицирующих агентов должен осуществляться на основе их ионного радиуса.

Так, например, в работе [134] описано применение в качестве модифицирующих добавок ионов железа Fe^{3+} и цинка Zn^{2+} , что привело к улучшению фотокаталитических свойств по сравнению с материалами, которые были допированы только одним из указанных катионов. Авторам удалось добиться практически полного разрушения фенола за 6,5 часов облучения видимым светом при использовании содопированного материала. При использовании диоксида титана, допированного только цинком, за это же время разложению подвергается 40 % фенола, для материалов, допированных только железом этот показатель составил 45 %.

Атомный радиус олова близок к радиусу сурьмы, что часто позволяет исследователям получать композиционные материалы на основе диоксида титана, совместно допированного этими элементами. Так, например, при допировании нанотрубок диоксида титана частицами сульфидов серебра и сурьмы (Ш), были получены материалы со значительной фотокаталитической активностью в видимом диапазоне, что авторы объясняют эффективным разделением фотогенерированных носителей [135].

Другим примером катионного содопирования являются материалы, совместно допированные ионами церия и марганца [136]: установлено, что совместное допирование увеличивает удельную площадь поверхности, улучшает поглощение видимого света и продлевает срок службы фотогенерированных носителей заряда. Доказано [137], что двойное допирование диоксида титана цинком и марганцем (1 и 2 мол. %, соответственно), приводит к увеличению ФКА материалов в 10 раз по сравнению с чистым TiO_2 и допированным только одним видом добавок.

По мнению ряда исследователей, применение катион-анионного совместного допирования позволяет значительно повысить фотокаталитическую активность [138-140]. Например, материал, совместно

допированный углеродом и молибденом, проявляет ФКА в видимом диапазоне примерно в 4 раза больше, чем материалы, допированные только одним типом ионов [141]. Значительное улучшение [142] фотокаталитической активности наблюдалось в случае совместного допирования ионами фтора и олова, поскольку радиус фтора наиболее близок к радиусу кислорода, авторами показано успешное замещение атомов кислорода в кристаллической решетке атомами фтора.

Использование материала на основе тридопированного диоксида титана также встречается в литературе. Вероятный механизм фотокаталитического разложения с использованием $C,N,S-TiO_2$ был предложен в работе [143]. По мнению авторов, допирование диоксида титана углеродом, азотом и серой может генерировать новые уровни примесей. При облучении солнечным светом углерод действует как фотосенсибилизатор, вводя электрон в зону проводимости, причем включение азота и серы приводит к смешиванию орбиталей $O2p$ TiO_2 с орбиталями $N2p$ и $S2p$. В результате ширина запрещенной зоны становится значительно уже по сравнению с чистым TiO_2 , что позволяет проводить прямое электронное возбуждение в зону проводимости с использованием видимого света. Кроме того, анионный супероксид $O_2^{\bullet-}$ может образовываться в результате восстановления адсорбированных молекул кислорода электронами, а затем могут образовываться гидроксильные радикалы $\bullet OH$. По мнению авторов, в случае $C,N,S-TiO_2$ этот путь образования гидроксильных радикалов играет значительную роль.

1.3.3. Создание композитных материалов

Среди способов изменения свойств диоксида титана отдельный пласт занимает создание наноструктурированных материалов. Использование наноматериалов с определенной структурой подразумевает бóльшую площадь поверхности, концентрацию активных центров, повышенное содержание дефектов, что может положительно влиять как на фотокаталитические, так и на газочувствительные свойства. Создание

композитных материалов, а также комбинация всех описанных ранее методов тоже может использоваться как подход к улучшению фотокаталитических и других свойств.

Наиболее перспективными композитными материалами являются материалы типа оксид металла – оксид металла, поскольку удачное «сочетание» свойств одного оксида может усиливаться свойствами другого [144]. Для оксидов переходных металлов характерна небольшая разница в энергиях между d^n , d^{n+1} и d^{n-1} состояниями, что обуславливает быстрый переход между метастабильными формами. В то же время, композиционные материалы типа TiO_2-ZnO или TiO_2-SnO_2 представляет интерес в виду стабильности электронных конфигураций ионов металлов в их оксидах: d^0 в случае TiO_2 и d^{10} в случае ZnO и SnO_2 [145]. Так, например, в работе [146], используется комплексный подход – авторы синтезируют композитный материал по технологии ядро-оболочка состава $TiO_2@Sb_xSn_{1-x}O_2$. В ходе исследования было показано, что УФ-поглощение композита сильнее в диапазоне 200-400 нм по сравнению с чистым диоксидом титана. В работе [147] также были изучены свойства композиционного материала в виде нанотрубок – электрода $PbS/Sb-SnO_2/TiO_2$. Было показано, что нанотрубки диоксида титана, модифицированные таким образом, являются перспективным материалом для разложения воды видимым светом. В случае допирования нанотрубок диоксида титана черным фосфором было отмечено значительное снижение ширины запрещенной зоны (до 1,5-2,1 эВ) [148].

Создание композитных пленочных материалов также находит свое применение в качестве способов улучшения фотокаталитических свойств. В работе [149] были синтезированы композитные тонкие пленки TiO_2-ZnO , с нанесенными на них наночастицами серебра (содержание оксида цинка 5%, серебра 2%). В качестве метода синтеза был выбран золь-гель метод, ФКА оценивали по разложению метиленового синего. Результат показал лучшие фотокаталитические свойства, чем у пленок чистых оксидов: разрушения МС на 80% достигалось за 2 ч облучения УФ светом.

Изучение тонких пленок состава $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ (1% SnO_2) также показало улучшение фотокаталитических свойств по сравнению с пленками чистого диоксида титана [150]. Авторам удалось добиться разрушения метиленового синего на 30% за 6 часов облучения УФ светом.

Изучение тонких пленок диоксидов олова-титана ($\text{TiO}_2\text{:SnO}_2=9\text{:}1$, $\text{TiO}_2\text{:SnO}_2=8\text{:}2$ и $\text{TiO}_2\text{:SnO}_2=6\text{:}4$), синтезированных золь-гель методом показало, что в фазе анатаза и касситерита кристаллизуются чистые материалы, тогда как увеличение содержания олова приводит к росту рутильной фазы TiO_2 из-за схожести структур со SnO_2 [99]. Наиболее сильное изменение ширины запрещенной зоны показано для материала состава $\text{TiO}_2\text{:SnO}_2=8\text{:}2$, что составляет 3,19 эВ, это значительно ниже значений ширины запрещенной зоны как для диоксида титана (3,44 эВ), так и для диоксида олова (4 эВ). Однако для материала $\text{TiO}_2\text{:SnO}_2=6\text{:}4$ наблюдается небольшое увеличение ширины запрещенной зоны до 3,41 эВ, что по мнению авторов можно объяснить конкуренцией между фазами TiO_2 и SnO_2 . Таким образом, фаза рутила TiO_2 имеет тенденцию уменьшать оптическую запрещенную зону, а фаза SnO_2 имеет тенденцию увеличивать ее, поскольку касситерит SnO_2 имеет высокое значение зазора между валентной зоной и зоной проводимости [151].

Для газочувствительных сенсоров на основе TiO_2 также наблюдается значительное улучшение свойств при использовании наноструктур. Авторы в [152] синтезировали композиты TiO_2/ZnO и ZnO/TiO_2 методом атомно-слоевого осаждения. Второй оксид был нанесен на первый в виде наностержней, причем было показано, что наностержни ZnO состоят из зерен значительно превышающих размер зерен TiO_2 . Толщина наносимого TiO_2 составила около 2 нм по данным просвечивающей электронной микроскопии, а ZnO – 8 нм. Как для композитных нановолокон TiO_2/ZnO , так и для ZnO/TiO_2 , был показан отклик на NH_3 при 150 и 220°C. Волокна TiO_2/ZnO обладали бóльшей чувствительностью, что можно объяснить тем, что ZnO считается лучшим газочувствительным материалом, чем TiO_2 .

Однако авторами было обнаружено, что композитные волокна ZnO/TiO₂ показали гораздо более быстрый отклик, составляющий всего несколько секунд, возможно, из-за того, что пленка TiO₂ была намного тоньше, чем оболочка ZnO в случае композита TiO₂/ZnO.

Однако если предполагается использование наноматериалов на основе диоксида титана в качестве электронных устройств или оптических покрытий, может наблюдаться другая ситуация, требующая увеличения ширины запрещенной зоны. Чаще всего подобное может наблюдаться в случае синтеза пленочных материалов. В первую очередь, увеличение ширины запрещенной зоны может быть связано с присутствием в синтезируемых пленочных материалах смеси анатазной и рутильной модификаций [153], причем одновременное присутствие этих фаз способно приводить к формированию редкой промежуточной фазы TiO₂-II, что в свою очередь приведет к значительному изменению ширины запрещенной зоны [154]. Формирование промежуточных фаз, высокая концентрация дефектов и увеличенная ширина запрещенной зоны достигается за счет высокотемпературной обработки и синтеза при высоких давлениях. Эта особенность пленочных покрытий находит свое широкое применение для использования в оптоэлектронных преобразователях энергии.

1.4. Выводы по главе 1 и постановка задач

Проведенный обзор литературы показал, что материалы на основе наноразмерного TiO₂ являются объектом многочисленных исследований, широко применяются в фотокатализе, однако эффективные материалы на его основе, обеспечивающие высокую степень очистки водных растворов от органических загрязнителей, до сих пор находятся в стадии разработки. В литературе встречается ряд противоречивых данных по влиянию модифицирующих добавок на размер частиц (увеличение или уменьшение) [104, 113], изменение фотокаталитической активности [120, 122], ширины запрещенной зоны [151, 153] и т.д. Таким образом, изучение влияния

различных добавок на свойства материалов представляется одной из важных задач.

Также в связи с поиском дешевых материалов для газовой сенсорики – альтернатив дорогим материалам оксидов индия-олова – пленочные материалы TiO_2 стали чаще использоваться в сенсорах газов.

Для синтеза порошковых материалов с высокой фотокаталитической активностью хорошо зарекомендовал себя золь-гель метод; для получения наноструктурированных тонких пленок – метод окислительного пиролиза. Настраивать газочувствительность пленок и повышать эффективность ФКА можно путем введения модифицирующих добавок в диоксид титана. Перспективными катионными добавками являются Sn^{4+} , Zn^{2+} , анионной – F^- .

В связи с этим в данной работе были поставлены следующие задачи:

1. Определить условия получения наноматериалов на основе TiO_2 , модифицированных Sn^{4+} , Zn^{2+} , F^- , в виде тонких наноструктурированных пленок и порошков.

2. Исследовать влияние химической природы, концентрации добавок, параметров синтеза на фазовый состав, размер частиц, электрофизические, оптические, газочувствительные и фотокаталитические свойства наноматериалов.

3. Изучить газочувствительные и фотокаталитические свойства наноструктурированных пленок композитов $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ и ZnO-TiO_2 .

4. Исследовать фотокаталитические свойства порошковых материалов на основе TiO_2 , модифицированных Sn^{4+} или Zn^{2+} , а также TiO_2 , совместно допированных ($\text{Sn}^{4+}\text{-F}^-$ или $\text{Zn}^{2+}\text{-F}^-$) для выбора наиболее перспективного состава фотокатализатора.

ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ СВОЙСТВ

2.1. Получение тонких композитных плёнок на основе TiO_2

В качестве прекурсоров были использованы дигидрат ацетата цинка ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), пентагидрат хлорида олова ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и тетрабутоксититан ($(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$), абиетиновая кислота квалификации х.ч., 1,4-диоксан, квалификации ч.д.а.

1. *Подготовка подложек.* Для получения однородных покрытий контролируемой толщины в качестве подложек были использованы кварцевое и натриевое стекло (стекла предметные фирмы Levenhuk), поликор (марки ВК) и монокристаллический кремний (марки КЭФ). Для подготовки стеклянных подложек была применена химическая очистка, включающая обработку горячей смесью бихромата калия и концентрированной азотной кислоты в течение 10 мин, трехкратную промывку дистиллированной водой и обработку спиртом. Для удаления остатков спирта подложки дважды промывали в дистиллированной воде и высушивали. При очистке поликоровых подложек использовали обработку ацетоном и дистиллированной водой с завершающей термической обработкой на воздухе в течение 5 мин при 500°C . Перед нанесением исследуемого раствора подложку обрабатывали спиртом или ацетоном. При очистке кремниевых подложек проводили обработку раствором плавиковой кислоты (1:10) и дистиллированной водой.

2. *Получение промежуточного органического продукта в расплаве.* Необходимое количество солей цинка (2.1), олова (2.2) или тетрабутоксититана (2.3) вводили в расплав абиетиновой кислоты. Количество органической кислоты рассчитывали по уравнениям реакции и добавляли с 20%-ным избытком.

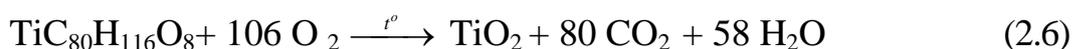
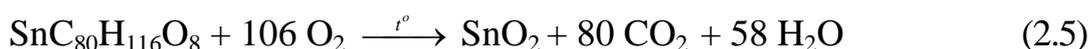
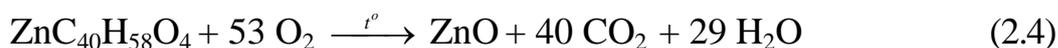




3. *Получение прекурсора для нанесения пленочных покрытий.*

Полученный на предыдущей стадии расплав охлаждали и измельчали, синтезированный аморфный порошок растворяли в полярных органических растворителях и использовали в качестве прекурсора для получения пленочных покрытий. При приготовлении растворов (концентрация 0,1 М) растворяли рассчитанные навески солей в диоксане. Раствор однократно, трехкратно или многократно (до 10 слоев) наносили на предварительно подготовленные очищенные подложки, высушивали сначала при комнатной температуре, а затем при 100 °С. В случае получения многослойных пленок каждый слой высушивался отдельно.

4. *Термическая обработка* проводилась при нагревании со скоростью 10 °/мин, с выдержкой в течение 2 ч при 600 °С (2.4-2.6). После обжига пленки охлаждались до комнатной температуры вместе с муфельной печью. Такой способ охлаждения позволяет получать однородные покрытия без трещин. В результате протекали химические превращения, которые схематично можно представить суммарными уравнениями 2.4-2.6:



2.2. Синтез наноразмерных порошков на основе TiO₂

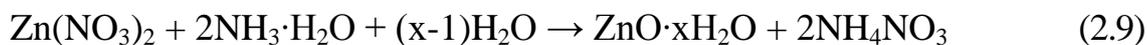
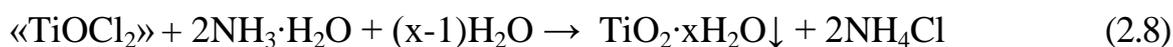
В качестве прекурсоров были использованы гексагидрат нитрата цинка (Zn(NO₃)₂·6H₂O), пентагидрат хлорида олова (SnCl₄·5H₂O), фторид натрия (NaF), водный раствор аммиака (NH₃·H₂O), четыреххлористый титан (TiCl₄) квалификации х.ч., дистиллированная вода.

1. *Получение 0,1М раствора титанилхлорида.* Установка представляет собой химический стакан, помещенный в кристаллизатор со льдом и поставленный на магнитную мешалку. В стакан помещали 455 мл

дистиллированной воды, навеску кристаллогидрата шестиводного нитрата цинка и добавляли 5 мл TiCl_4 при перемешивании (2.7). При этом поддерживалась постоянная температура 0-5 °С. Раствор был прозрачен, образовался титанилхлорид:



2. *Совместное получение геля гидроксида титана и гидроксида металла.* Добавляли раствор аммиака по каплям (2.8-2.10), по ходу образования геля добавляли разбавленный раствор аммиака до pH осаждения гидроксида (pH=8 в случае цинка и pH=7 в случае олова):



3. *Очистка геля гидроксида титана.* Промывали полученный гель дистиллированной водой (>15 л) для удаления посторонних ионов (Cl^- , NH_4^+) с поверхности гидроксида титана (2.11). Контролировали остаточное содержание посторонних ионов в фильтрате по реакции:



4. Контролировали в фильтрате отсутствие ионов цинка (2+) по качественной реакции следующим образом: к 0,5 мл раствора (фильтрата) прибавляли 5 капель раствора гексацианоферрата (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, нагревали до кипения и наблюдали (2.12). Если бы в системе присутствовали ионы цинка (2+), наблюдалось бы образование белого осадка гексацианоферрата (II) цинка:



Отсутствие в фильтрате ионов олова (4+) проверяли аналогичным образом с использованием качественной реакции с сульфидом натрия. Отсутствие желтого осадка сульфида олова (IV) или коричневого сульфида олова (II) подтверждало отсутствие ионов олова в фильтрате (2.13).



5. *Высушивание и подготовка к термической обработке.* В случае допирования материалов ионами фтора (1-) перед высушиванием к суспензии добавляли навеску фторида натрия. Сушили материалы в сушильном шкафу при $T = 100$ °С, после чего растирали в ступке до образования мелкодисперсного порошка.

6. *Стадия термической обработки материала.* Все материалы прокаливали в муфельной печи на воздухе при температурах от 500 до 900 °С в течение двух часов (интервал – 100 °С).

2.3. Методы исследования

2.3.1. Термический и термогравиметрический анализ

Для определения оптимальной температуры прокаливания синтезированные наноразмерные материалы изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе синхротронного термического анализа ТГ-ДТА/ДСК STA 449°C/4 G Jupiter Jupted (Германия) со скоростью нагрева 10 °/мин.

2.3.2. Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав синтезированных материалов изучали методом рентгеновской дифракции (РФА, дифрактометр ARL X'TRA, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение) при 35 кВ и 30 мА. Средний размер кристаллитов оценивался по областям когерентного рассеяния (D_{hkl}). Размер областей когерентного рассеяния рассчитывался по уширению плоскости дифракции пиков максимальной интенсивности с использованием уравнения Шеррера (2.14):

$$\langle D_{hkl} \rangle = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.14)$$

где k – коэффициент геометрической формы частиц, λ – длина волны рентгеновского излучения ($\lambda = 0,15406$ нм), β – полная ширина на половине максимума высоты дифракционной линии, Θ – угол дифракции. Погрешность исследования составляла не более 10%.

2.3.2. Микроскопические исследования

2.3.2.1. Атомно-силовая микроскопия

Метод атомно-силовой микроскопии применялся для получения рельефа и фазового контраста поверхности. Толщина пленок, морфология поверхности и значения поверхностного потенциала были исследованы с использованием зондовой нанолaborатории Ntegra (NT-MDT SI, Россия). Сканирование поверхности, оценка толщины образцов и измерения потенциалов на поверхности пленок проводилось зондом в полуконтактном режиме, использовался кантилевер NSG10/Pt со светоотражающей стороной и постоянной силы 11,2 N/m (TipsNano, Эстония). Морфологию поверхности описывали с помощью перепада высот (S_y) и среднеквадратичной шероховатости (S_q), рассчитанных в программе Image Analysis (NT-MDT). Погрешность измерения составляла не более 2 нм.

2.3.2.2. Сканирующая электронная микроскопия

Определение морфологии поверхности пленок методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) осуществляли с использованием микроскопа Nova Nanolab 600. Образец пленки помещается на держатель и закрепляется на нем с помощью двустороннего электропроводящего скотча. Далее образец помещается в шлюз между внешней средой и камерой измерений. Далее контролируются показания вакуума, который должен достичь $\sim 10^{-5}$ Торр. Также с целью получения высокого разрешения для установления одинаковой температуры и прекращения теплового дрейфа необходимо выждать от 30 до 60 минут. Выбрав оптимальные режимы измерений, настраиваются на исследуемое место на образце и, варьируя фокус и интенсивность, добиваются четкой картины. Для полной картины морфологии поверхности проводится съемка в разных масштабах от 100 мкм до 200 нм. По результатам электронно-микроскопических исследований производится статистическая оценка размера наночастиц/нанокристаллитов. Погрешность измерения составляла не более 2 нм.

2.3.2.3. Просвечивающая электронная микроскопия

Форму и размер кристаллитов, а также элементный состав тонких пленок изучали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) с использованием многоцелевого электронного микроскопа JEM-F200 (JEOL), EDX проводился с использованием системы Bruker Xflash 6T/60 Quantax 400-STEM.

Морфологические характеристики порошковых материалов были исследованы методом ПЭМ на микроскопе TEM Tecnai G2 Spirit Bio TWIN.

2.3.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Анализ элементного и химического состава сформированных образцов проведен в сверхвысоковакуумной (уровень вакуума не хуже $2,4 \cdot 10^{-9}$ мбар) установке K-Alpha ThermoScientific с источником монохроматических рентгеновских лучей Al – Kalpha с энергией кванта $h\nu = 1486,6$ эВ. Перед проведением исследований были получены референтные значения фотоэлектронных линий эталонных образцов: Au 4f = 84 эВ, Ag 3d = 368,2 эВ и Cu 2p – 932,6 эВ. Основной элементный состав поверхности определен из обзорных спектров, полученных в режиме постоянной энергии пропускания (200 эВ) при спектральном разрешении 1 эВ. Усреднение значений интенсивности сигнала производилось статистически по 10 измерениям. Для определения химического состояния были записаны спектры высокого разрешения с диаметром рентгеновского пучка 400 мкм в режиме постоянной энергии пропускания (20 эВ) при спектральном разрешении 0,1 эВ и значении статистического накопления $N = 20$.

2.3.4. Измерение электрофизических свойств

Для исследования электрофизических характеристик пленок оксидов был использован аппаратно-программный измерительный комплекс, позволяющий проводить измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) и зависимостей сопротивления от температуры [155]. В состав комплекса входят: источник-измеритель Keithley 2450; вольтметр B7-78/1; источник

питания Tektronix PWS2326; контактное устройство с нагревательным столиком; компьютер с программой управления. Измеряемый образец представляет собой пленку оксида металла, нанесенную на диэлектрическую подложку (поликор), на которой методом вакуумного термического напыления сформированы V-Ni контакты.

В режиме измерения ВАХ используется только прибор Keithley 2450. Измерения ВАХ необходимы для проверки, является ли исследуемая структура омической или выпрямляющей. Нелинейность ВАХ исследуемого образца может быть обусловлена выпрямлением на контактах, а также наличием барьеров в самой пленке. Если ВАХ структуры линейна, можно переходить к измерению зависимости сопротивления от температуры.

В режиме измерения зависимости сопротивления от температуры на источнике-измерителе Keithley 2450 устанавливается напряжение, подаваемое на образец, и измеряется протекающий ток. Вольтметр В7-78/1 измеряет температуру с заданным временным шагом (1 с) в диапазоне 20-350 °С. Так получали зависимости сопротивления при нагреве и охлаждении.

После измерений проводится обработка результатов. Анализ температурной зависимости проводимости материала является инструментом изучения примесей и дефектов в полупроводниках. Уменьшение сопротивления полупроводника с ростом температуры связано с увеличением концентрации носителей заряда (температурной зависимостью подвижности в данном температурном диапазоне можно пренебречь, 2.15):

$$\frac{1}{\rho} = \sigma = e \cdot n \cdot \mu_n \quad (2.15)$$

где ρ – удельное сопротивление, σ – удельная проводимость, e – заряд электрона, n – концентрация носителей, μ_n – подвижность носителей.

Генерация носителей заряда в результате теплового возбуждения носит активационный характер, то есть зависимость удельной проводимости материала от температуры описывается уравнением Аррениуса (2.16):

$$\sigma = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.16)$$

где E_a – энергия активации проводимости, k – постоянная Больцмана, A – предэкспоненциальный множитель (const).

Энергия активации проводимости в зависимости от того, происходит ли межзонная генерация в носителе (собственный полупроводник) или носители поставляются примесными (дефектными) уровнями, соответствует либо половине ширины запрещенной зоны полупроводника, либо половине энергии ионизации примесного (дефектного) уровня. Таким образом, экспериментально определив энергию активации проводимости, мы можем сделать выводы о механизме проводимости материала.

Для определения энергии активации проводимости, полученная зависимость сопротивления от температуры строится в координатах $\ln(R)-1/T$, что соответствует линейной форме уравнения Аррениуса. Наклон линейного участка температурной зависимости сопротивления в данных координатах пропорционален энергии активации.

Управление приборами, анализ полученных экспериментальных зависимостей и расчет энергий активации проводимости производится с помощью программы, разработанной в среде LabVIEW.

2.3.5. Измерение газочувствительных свойств

Для исследования газочувствительных свойств синтезированных пленок поверх них методом термического испарения в вакууме наносились V-Ni контакты. Свойства образцов пленок исследовались на автоматизированном стенде для исследования газочувствительных свойств сенсоров газов.

Концентрация газа-поллютанта устанавливалась в диапазоне от 5 до 50 ppm в синтетическом воздухе при рабочих температурах 100-250 °C. Смесь воздуха и NO₂ вводили со скоростью потока 0,3 дм³/мин. Отклик сенсорных элементов на основе диоксида титана рассчитывали по формуле 2.17:

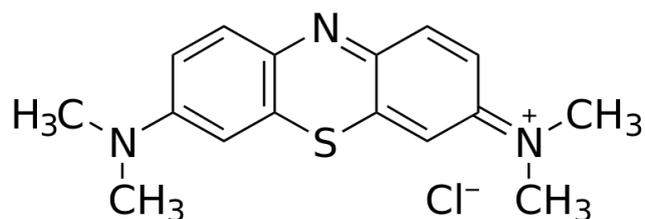
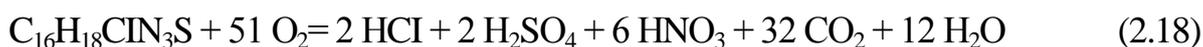
$$S = \frac{R_g}{R_0} \quad (2.17)$$

где R_0 – сопротивление сенсорного элемента при отсутствии газа;
 R_g – сопротивление сенсорного элемента при воздействии газа.

Погрешность измерения – не более 10%.

2.3.6. Измерение фотокаталитических свойств

Фотокаталитическая активность полученных образцов была изучена на модельной реакции фотодеградации органического красителя метиленового синего ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) в водных суспензиях диоксида титана под действием УФ-излучения (более 280 нм). Данное органическое вещество было выбрано в качестве модельного загрязнителя, потому что оно имеет в своем составе циклы, которые достаточно сложно разрушить, различные гетероатомы – серу, азот и хлор. Процесс каталитического разложения используемого реагента можно представить в виде уравнения 2.18:



Метиленовый синий (МС)

В качестве образца сравнения для оценки свойств порошковых материалов использовали коммерческий катализатор P25 (Evonik), который представляет собой смесь двух фаз диоксида титана: анатаза и рутила. Содержание анатаза – 86%, рутила – 14%.

Методика измерения фотокаталитической активности порошковых материалов на основе диоксида титана.

1. Рабочий раствор метиленового синего с концентрацией (20 мг/л) готовили непосредственно перед выполнением эксперимента.

2. К 10 мл рабочего раствора МС, помещенного в стакан из кварцевого стекла, присыпали навеску диоксида титана так, чтобы массовая концентрация суспендированного фотокатализатора составляла 1 г/л.

3. Рабочие растворы с суспензией фотокатализатора облучали УФ-светом (ртутная лампа низкого давления мощностью 11 Вт, диапазон максимального излучения интенсивности УФ-излучения – 300 нм) в течение заданного времени при перемешивании (от 5 до 20 минут).

4. Суспендированные растворы центрифугировали для отделения твердой фазы в течение 10 мин.

5. Оптическую плотность раствора измеряли на спектрофотометре КФК-2МП при 670 нм в кюветах с толщиной слоя 10 мм, раствор сравнения – вода дистиллированная. Содержание МС определяли по ранее построенной градуировочной кривой. Погрешность измерения – не более 5%.

6. Рассчитывали остаточную концентрацию раствора после контакта с фотокатализатором, строили графики зависимости доли оставшегося в растворе МС от времени.

Методика измерения фотокаталитической активности пленочных материалов на основе диоксида титана.

Фотокаталитические свойства оценивали по реакции фотодеградации традиционного модельного загрязнителя МС при облучении видимым светом, источник – лампа дневного света (6400 К, 40 Вт), длительность облучения составляла от 30 до 300 минут.

1. При проведении эксперимента стекла с нанесенными пленками помещали в емкость, содержащую 10 мл раствора МС.

2. Рабочие растворы облучали УФ-светом (ртутная лампа низкого давления мощностью 11 Вт, диапазон максимального излучения интенсивности УФ-излучения – 300 нм) в течение заданного времени при перемешивании (от 30 до 300 минут).

3. Оптическую плотность раствора измеряли на спектрофотометре КФК-2МП при 670 нм в кюветах с толщиной слоя 10 мм, раствор сравнения – вода дистиллированная. Погрешность измерения – не более 5%.

4. Рассчитывали остаточную концентрацию раствора после контакта с фотокатализатором, строили графики зависимости доли оставшегося в растворе МС от времени.

5. Для синтезированных материалов рассчитывали константу скорости по уравнению: $\ln(C_0/C) = -kt$, где C_0 – начальная концентрация при $t=0$, C – концентрация в момент времени t , t – время (мин).

2.3.7. Измерение площади поверхности

Исследование удельной площади поверхности и пористость определяли по изотерме физической адсорбции азота, полученной при 196 °С (анализатор площади поверхности и порометрии ASAP 2020, Micromeritics).

2.3.8. Измерение кислотно-основных свойств поверхности

Исследование кислотно-основных свойств поверхности методом Гаммета [37] проводили для порошковых материалов на основе TiO_2 . Методика определения приведена ниже:

1. Готовили стандартные растворы индикаторов (2,4 динитроанилина, о-нитроанилина, малахитового зеленого, фуксина основного, метилового оранжевого, бромфенолового синего, метилового красного, хризоидина, фенолового красного, тимолового синего, ализаринового желтого, тропеолина О, индигокармина) с концентрацией 10^{-4} М.

2. В первую серию малых конических колб из склянок для хранения растворов индикаторов вносили 1 мл (или 0,5 мл, если $V_{Ind}:V_{раств-ль} = 1:9$) раствора красителей (V_{ind}), добавляли 4 мл (или 4,5 мл, если $V_{Ind}:V_{раств-ль} = 1:9$) дистиллированной воды (или спиртового раствора, $V_{(H_2O)}:V_{(C_2H_5OH)} = 1:1$), перемешивали и через 10 мин фотометрировали на фотоколориметре при длине волны, соответствующей максимальному поглощению каждого красителя в пределах абсорбционности A_0 .

3. После фотометрирования содержимое кюветы переливали обратно в коническую колбу и добавляли навеску образца массой 0,01 г. После установления адсорбционного равновесия в течение 2 ч твердую фазу

отделяли посредством центрифугирования, раствор переносили в кювету, измеряли значение величины абсорбционности A_1 .

4. Параллельно проводили холостой опыт: во вторую серию конических колб помещали навески образца массой 0,01 г, добавляли 4 мл (или 4,5 мл, если $V_{\text{Ind}}:V_{\text{раств-ль}} = 1:9$) дистиллированной воды (или спиртового раствора, $V_{(\text{H}_2\text{O})}:V_{(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}=1:1$), выдерживали 2 ч, центрифугировали, переливали в мерный палец, добавляли 1 мл (или 0,5 мл, если $V_{\text{Ind}} : V_{\text{раств-ль}} = 1:9$) красителя, доводили до 5 мл дистиллированной водой (или спиртовым раствором, $V_{(\text{H}_2\text{O})}:V_{(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = 1:1$), выдерживали 30 мин и измеряли значение абсорбционности A_2 относительно дистиллированной воды (или спиртового раствора, $V_{(\text{H}_2\text{O})}:V_{(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = 1:1$).

5. Изменение абсорбционности в результате адсорбции на поверхности образца ΔA находили по разности A_1 и A_2 (2.19):

$$\Delta A = |A_0 - A_1| \pm |A_0 - A_2| \quad (2.19)$$

Содержание активных центров (q) рассчитывали по формуле:

$$q_{\text{ind}} = \frac{C_{\text{ind}} \cdot V_{\text{ind}} \cdot 10^{-a}}{A_0} \cdot \frac{\Delta A}{m_i}, \text{ мкмоль/г} \quad (2.20)$$

2.3.9. Измерение оптических свойств

Оптические свойства изучали с использованием спектров поглощения или пропускания, полученных на спектрофотометре ультрафиолетовой и видимой области УФ-1100 ECOVIEW в интервале длин волн 200 – 1100 нм. Ширина запрещенной зоны (E_g) определялась с использованием графиков Таука [156]. Значения E_g были получены путем экстраполяции линейной части кривых на ось X.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данной главе приводится изучение свойств композитных пленочных материалов $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ и ZnO-TiO_2 , синтезированных методом окислительного пиролиза по запатентованной авторской методике [157], описанной в п. 2.1. Также приведено изучение свойств порошковых наноматериалов Zn-TiO_2 , Zn-F-TiO_2 и Sn-F-TiO_2 , способы получения которых описаны в п. 2.2.

3.1. Пленочные нанокристаллические композиты ZnO-TiO_2

3.1.1. Влияние условий синтеза на состав материалов и размер частиц

Для определения оптимальной температуры термической обработки промежуточного продукта синтеза (п. 2.3) проводили ТГА-ДСК для материала 5ZnO-95TiO_2 (рис. 4).

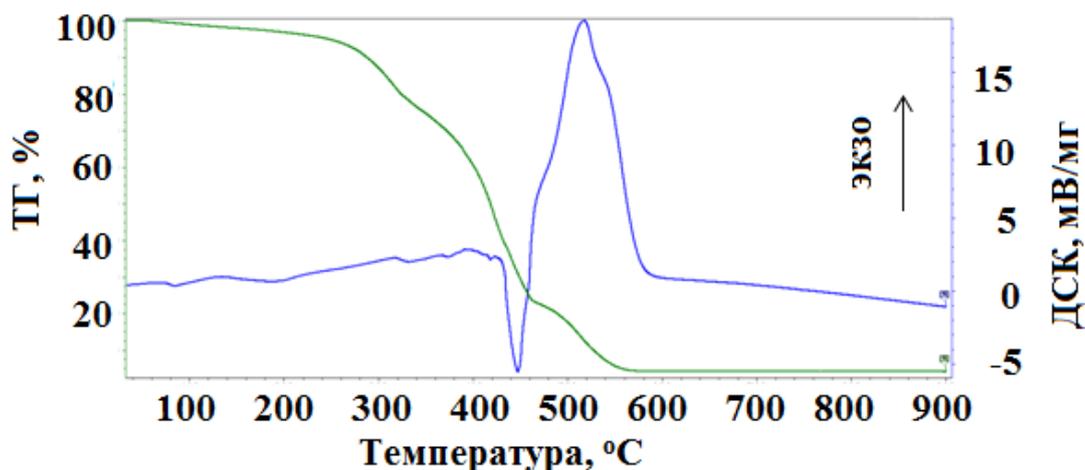


Рисунок 4 – ТГА-ДСК промежуточного продукта 5ZnO-95TiO_2

На кривой ТГА можно выделить три этапа, которые связаны с изменением массы образца. Первый этап, протекающий в диапазоне температур 30-290 °C, сопровождается медленной потерей массы (8 %). Следующий этап (290-460 °C) связан с потерей массы на 67 %, что объясняется процессом горения органических солей цинка и титана с образованием летучих соединений. Последний этап (460-560 °C) сопровождается потерей массы на 18 %, после 560 °C масса стабилизируется.

Экзотермический пик на кривой ДСК (525 °С) обусловлен формированием новых связей Ti-O в кристаллической структуре-TiO₂. Таким образом, общая потеря массы образца составляет 93 %. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что получение пленок ZnO-TiO₂ можно приводить при минимальной температуре 600 °С.

Термодинамические данные для абиеатов металлов отсутствуют в работах других авторов, поэтому по полученным данным ДСК был рассчитан тепловой эффект реакции, который составил 3745,25 кДж/моль.

Для пленочных материалов на основе TiO₂, содержащего различное количество оксида цинка, был проведен рентгенофазовый анализ и оценен размер частиц по областям когерентного рассеивания по формуле Шеррера. Согласно данным РФА, полученные пленочные материалы наноразмерны [158], содержат смесь фаз анатаза и рутила (рис. 5). Пиков фаз, относящихся к титанатам цинка ZnTiO₃ или Zn₂TiO₄, обнаружено не было. Это можно объяснить тем, что формирование титаната цинка начинается при температурах 675 °С и выше, как показано в других работах [159-160], а температура синтеза в данной работе составляла 600 °С. Отсутствие пиков вюрцита (ZnO) может быть связано с малым содержанием фазы, недостаточным для идентификации РФА.

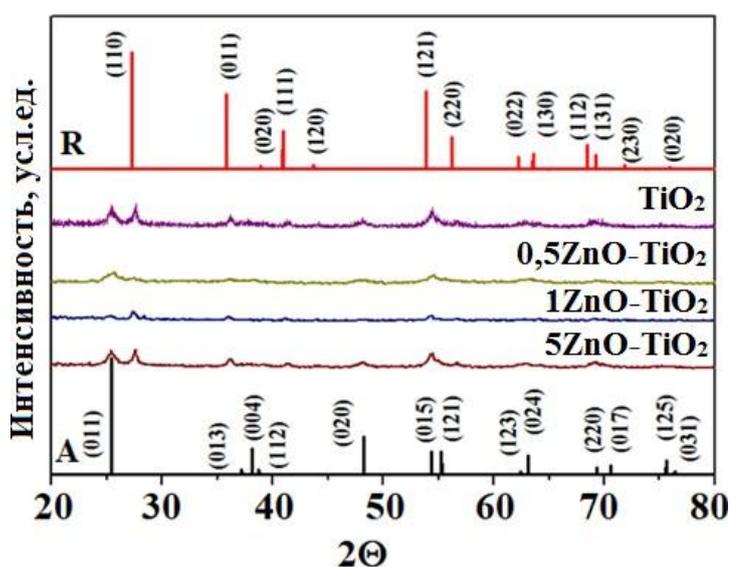


Рисунок 5 – Рентгенограммы синтезированных материалов ZnO-TiO₂, а также анатаз и рутил из базы данных

Показано, что наименьший средний размер частиц характерен для материалов, содержащих 0,5 мол. % ZnO, и составляет 6 нм для анатазной фазы (табл. 3). Наибольший средний размер частиц (12 нм) был отмечен для материалов, содержащих 5 % Zn²⁺.

Таблица 3 – Размер кристаллитов для композитов ZnO-TiO₂, синтезированных низкотемпературным пиролизом по данным РФА

Состав	Размер частиц анатаза, нм	Размер частиц рутила, нм
TiO ₂	9	13
0,5ZnO – 99,5TiO ₂	6	8
1ZnO – 99TiO ₂	6	7
5ZnO – 95TiO ₂	12	10

По данным анализа СЭМ показано, что синтезированные при трехкратном нанесении пленки обладают толщиной 40-70 нм (рис. 6), их поверхность однородная, не содержит трещин. Кроме того, отсутствуют границы между слоями, что является положительной особенностью этого метода формирования пленок, позволяющего получать пленки высокого качества. При оценке размеров кристаллитов методом статистического анализа показано, что большинство частиц находятся в диапазоне 5-17 нм, что совпадает с данными, полученными расчетным путем по формуле Шеррера. Стоит отметить, что при увеличении вводимой добавки ZnO размер частиц увеличивается, что подтверждается как данными РФА, так и данными СЭМ.

Таким образом, методом окислительного пиролиза синтезированы однородные сплошные наноструктурированные композитные пленочные материалы на основе диоксида титана, содержащего оксид цинка в низких концентрациях. Наименьший размер частиц характерен для анатазной модификации материала, содержащего наименьшее количество ионов цинка, при этом увеличение концентрации вводимой добавки приводит к увеличению размеров частиц как анатазной, так и рутильной фазы.

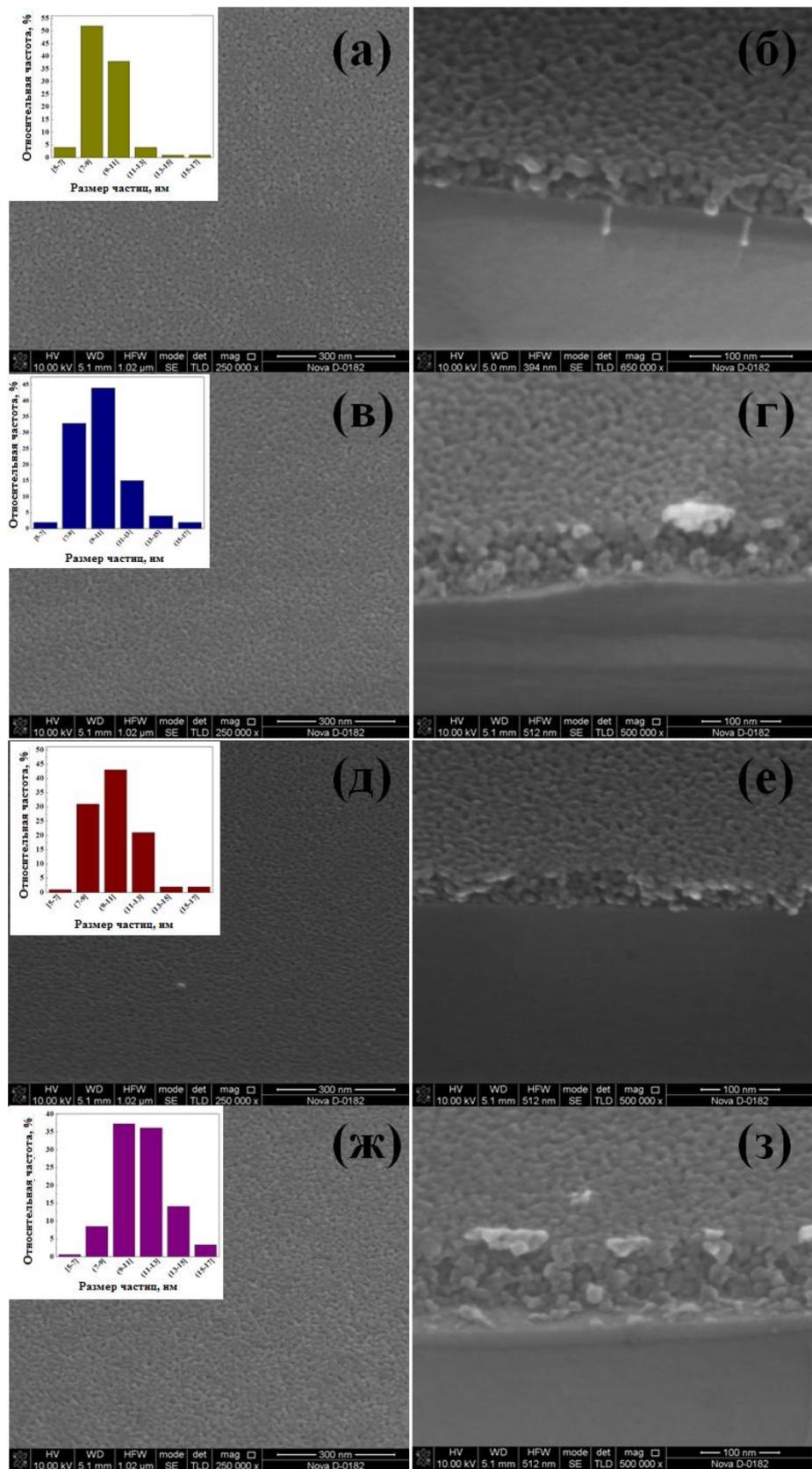


Рисунок 6 – СЭМ изображение поверхности (а, в, д, ж), сколов (б, г, е, з) и распределение размеров частиц для материалов $0,5\text{ZnO}-99,5\text{TiO}_2$ (а, б), $1\text{ZnO}-99\text{TiO}_2$ (в, г), $5\text{ZnO}-95\text{TiO}_2$ (д, е) и $0\text{ZnO}-100\text{TiO}_2$ (ж, з)

3.1.2. Электрофизические свойства

Все ВАХ исследуемых пленок в температурном диапазоне от 25 до 250 °С были линейными, что говорит об омическом контакте. На рисунке 7 представлены ВАХ пленок ZnO-TiO₂ при комнатной температуре, показывающие, что для всех образцов контакт металл-полупроводниковый оксид является невыпрямляющим и не влияет на токоперенос в образце.

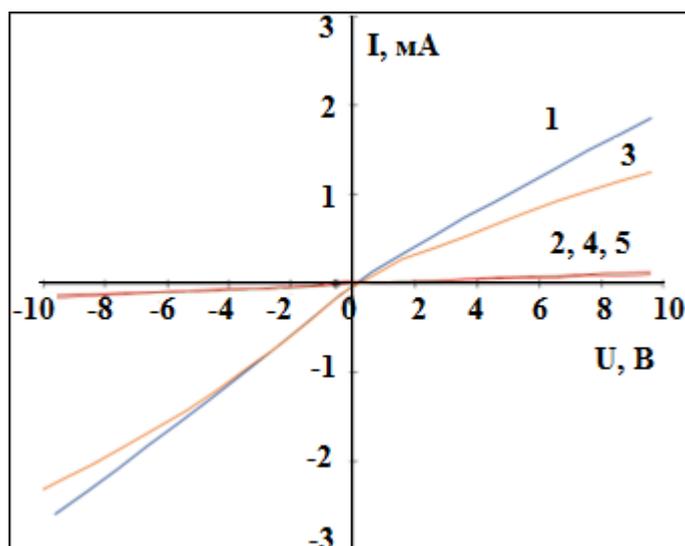


Рисунок 7 – ВАХ пленок TiO₂ (1), 0,5ZnO-99,5TiO₂ (2), 1ZnO-99TiO₂ (3), 5ZnO-95TiO₂ (4) и 50ZnO-50TiO₂ (5)

Температурные зависимости сопротивления материалов ZnO-TiO₂ показаны на рисунке 8. Видно, что при увеличении температуры сопротивление образцов пленок уменьшается на один-два порядка. Минимальные изменения сопротивления образцов от температуры наблюдаются для пленки состава 5ZnO-95TiO₂. Максимальные изменения сопротивления от температуры наблюдаются у состава TiO₂. У этого образца присутствует зона температурной нечувствительности сопротивления, лежащей в диапазоне обратных температур от 2,0 до 2,5 1000/К. При добавлении оксида цинка к диоксиду титана наблюдается расширение зоны температурной нечувствительности за счет смещения ее высокотемпературной границы в область больших температур. Так, для образцов 0,5ZnO-99,5TiO₂ и 1ZnO-99TiO₂ эта зона имеет диапазон от 1,9 до 2,5 1000/К, а для образца 5ZnO-95TiO₂ она расширяется от 1,8 до 2,5 1000/К.

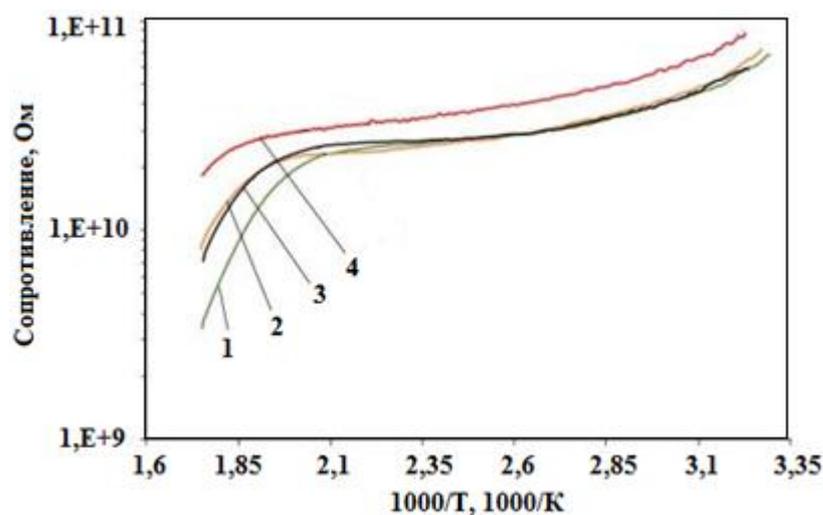


Рисунок 8 – Температурные зависимости сопротивления материалов:

TiO₂ (1), 0,5ZnO-99,5TiO₂ (2), 1ZnO-99TiO₂ (3), 5ZnO-95TiO₂ (4)

Электрическая проводимость полупроводниковых оксидов металлов определяется кислородными вакансиями, которые являются донорами электронов [161], следовательно, энергия активации проводимости определяется донорными уровнями, образованными вакансиями в запрещенной зоне TiO₂. Находящиеся в атмосфере молекулы кислорода адсорбируются на поверхности диоксида титана и становятся отрицательно заряженным за счет захвата электронов из приповерхностных слоев TiO₂, что приводит к образованию обедненного слоя в приповерхностной области и снижению проводимости (3.1) [162]:



Добавка небольшого количества кристаллитов ZnO в структуру TiO₂ приводит к некоторому росту сопротивления пленок. Ширина запрещенных зон TiO₂ и ZnO равны 3,2 и 3,37 эВ, соответственно [163]; работа выхода электрона и сродство к электрону TiO₂ составляют примерно 4,2 эВ, тогда как работа выхода электрона из ZnO равна 5,2–5,3 эВ, а сродство к электрону – 4,4 эВ [164]. Уровень энергии Ферми TiO₂ выше, чем у ZnO, из-за его меньшей работы выхода, поэтому при контакте кристаллитов TiO₂ и ZnO

перенос электронов происходит из зоны проводимости TiO_2 в зону проводимости ZnO . Оксид цинка еще более активен по отношению к реакциям (3.1-3.3), поэтому зона обеднения в целом возрастает, и сопротивление пленок немного увеличивается. При значениях обратных температур равных 2, сопротивление пленок TiO_2 начинает увеличиваться, так как начинает влиять термическая генерация носителей заряда. Но так как в пленках с содержанием ZnO электроны связаны сильнее, то в ZnO-TiO_2 пленках термическая генерация носителей заряда происходит уже при более высоких температурах. Также стоит отметить, что при увеличении концентрации ZnO граница между температурными диапазонами смещается в сторону больших температур, а значение $1000/T$ уменьшается от 2 для TiO_2 до 1,8 для $5\text{ZnO-}95\text{TiO}_2$ (рис. 8).

Поведение температурных зависимостей сопротивления указывает на существование различных энергий активации проводимости (E_a) для различных температурных диапазонов. По уравнению Аррениуса были рассчитаны значения энергии активации в трех диапазонах обратных температур 2,54-3,30, 1,99-2,54 и 1,75-1,99 $1000/K$, что соответствует 30-120, 120-230 и 230-300 °C. В диапазонах обратных температур 2,54-3,30, 1,99-2,54 и 1,75-1,99 значения E_a близки для материалов всех составов и равны 0,08-0,12, 0,025-0,035 и 0,25-0,4 эВ, соответственно.

3.1.3. Оптические свойства

Спектры оптического пропускания ZnO-TiO_2 пленок представлены на рисунке 9. Показано, что полученные пленки обладают высокой пропускной способностью в диапазоне длин волн от 400 до 1000 нм (более 80%), при этом максимум (95%) фиксируется на 457 нм для материала $0,5\text{ZnO-}99,5\text{TiO}_2$. При увеличении концентрации вводимого оксида цинка до 5% наблюдается и увеличение коэффициента пропускания до 98% в диапазоне 700-1000 нм [165], что позволяет делать вывод о более широких возможностях использования данного материала, в отличие от материалов состава $0,5\text{ZnO-}99,5\text{TiO}_2$ и $1\text{Zn-}99\text{TiO}_2$.

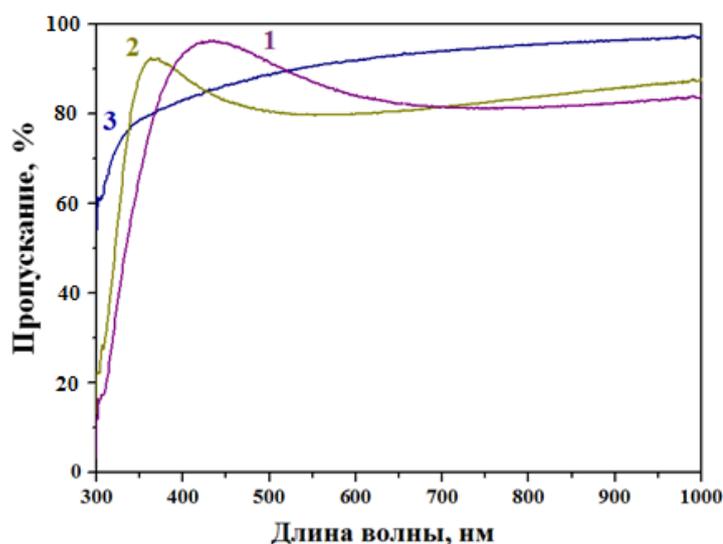


Рисунок 9 – Зависимость пропускания от длины волны для материалов $0,5\text{ZnO}-99,5\text{TiO}_2$ (1), $1\text{Zn}-99\text{TiO}_2$ (2), $5\text{ZnO}-95\text{TiO}_2$ (3)

Ширина запрещенной зоны (E_g) была определена из графика зависимости $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотона. Значения ширины запрещенной зоны для материалов $0,5\text{ZnO}-99,5\text{TiO}_2$, $1\text{Zn}-99\text{TiO}_2$ и $5\text{ZnO}-95\text{TiO}_2$ близки и составляют 3,70-3,73 эВ. Большие значения ширины запрещенной зоны по сравнению с порошковыми материалами могут быть связаны с небольшим размером кристаллитов.

3.1.4. Газочувствительные свойства

На рисунке 10 представлены отклики материалов $\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ на влияние молекул NO_2 с концентрацией 50 ppm при рабочей температуре 250°C .

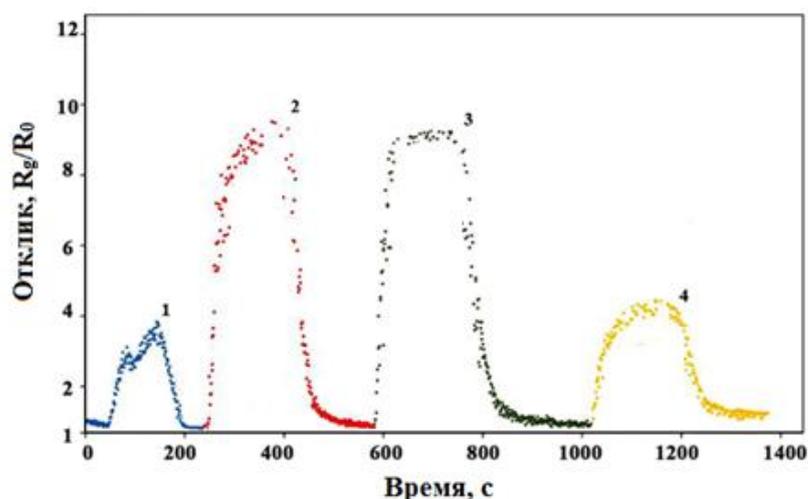


Рисунок 10 – Отклик материалов TiO_2 (1), $0,5\text{ZnO}-99,5\text{TiO}_2$ (2), $1\text{ZnO}-99\text{TiO}_2$ (3), $5\text{ZnO}-95\text{TiO}_2$ (4) при 250°C

Максимальные величины откликов наблюдаются у образцов пленок с малым содержанием оксида цинка, то есть у составов $0,5\text{ZnO}-99,5\text{TiO}_2$ и $1\text{ZnO}-99\text{TiO}_2$. На рисунке 11 представлена зависимость коэффициента газочувствительности образцов пленок $\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ для рабочей температуры 250°C .

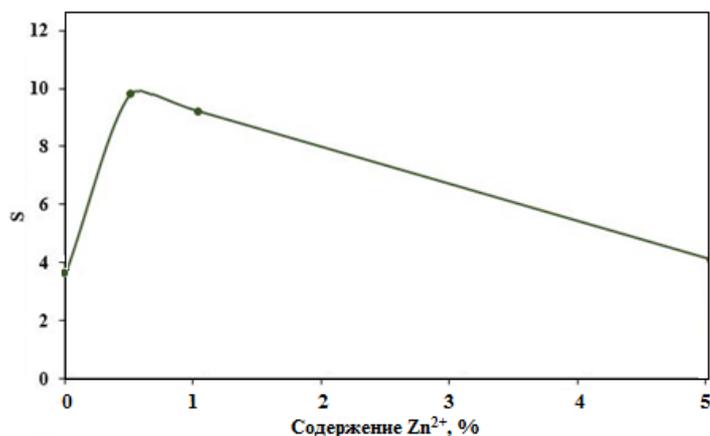


Рисунок 11 – Зависимость коэффициента газочувствительности образцов пленок состава $\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ от содержания цинка в пленке при 250°C

Показано, что в пленках, в которых содержание оксида цинка составляет 1-5%, наблюдается рост коэффициента газочувствительности по сравнению с чистым TiO_2 . В то же время известно, что в поликристаллических газочувствительных материалах отклик зависит от величины потенциального барьера, возникающего на границе зерен [166]. Чем меньше размер зерен и больше их количество, тем отклик сенсора на воздействие молекул газа будет выше. Максимальные величины откликов наблюдаются у образцов пленок с малым содержанием оксида цинка, то есть у составов $0,5\text{ZnO}-99,5\text{TiO}_2$ и $1\text{ZnO}-99\text{TiO}_2$.

Рассчитанное значение коэффициента чувствительности для пленки состава $0,5\text{ZnO}-99,5\text{TiO}_2$ является максимальным и равным 9,8 (рис. 11). Сравнивая величины откликов сенсоров с размерами зерен, видно, что наблюдается обратная зависимость: чем меньше размер зерна, тем выше отклик газочувствительного материала.

3.1.5. Фотокаталитическая активность

Фотокаталитические свойства синтезированных пленок ZnO-TiO₂ изучали на примере модельной реакции разложения МС под действием УФ-излучения. Результаты зависимости остаточной концентрации красителя от времени фотокаталитической очистки представлены на рисунке 12.

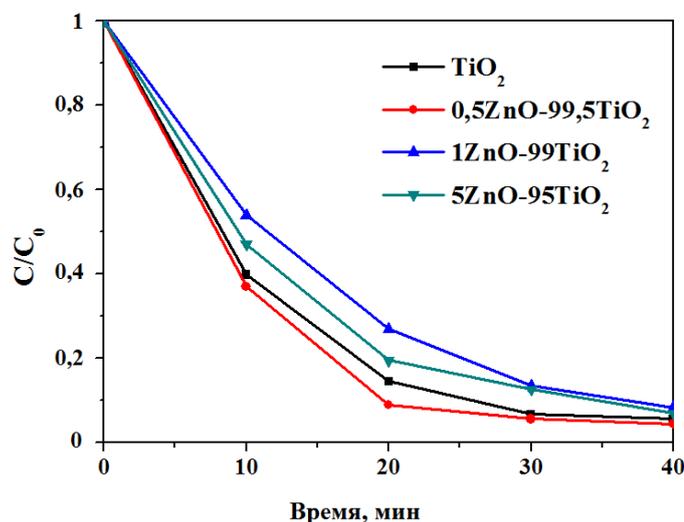


Рисунок 12 – ФКА пленок ZnO-TiO₂ и TiO₂ при облучении УФ-светом

Все синтезированные пленочные материалы ZnO-TiO₂, обладают фотокаталитической активностью под действием УФ-излучения. Наилучшей ФКА обладает пленка 0,5ZnO-99,5TiO₂, при использовании которой МС деградирует на 94% за 40 минут (рис. 12).

Пленку 0,5ZnO-99,5TiO₂ отличает наименьший размер кристаллитов, что подтверждено СЭМ (рис. 6) и РФА (табл. 3). Как известно, площадь поверхности зависит от размера частиц, поэтому можно сделать вывод, что для гетерогенной реакции фотокатализа на ФКА влияет размер частиц: чем он меньше, тем выше скорость фотокатализа. Также объяснить высокую ФКА можно тем, что доля анатаза в пленке 0,5ZnO-99,5TiO₂ выше, чем у других композитов, что подтверждено РФА (рис. 5).

Ширина запрещенной зоны ZnO ($E_{зз} = 3,37$ эВ) выше, чем у TiO₂ ($E_{зз} = 3,0$ эВ для рутила, $E_{зз} = 3,2$ эВ для анатаза). При этом зона проводимости (ЗП) ZnO несколько выше ($E_{зп}$ для ZnO = -0.4 эВ). Таким образом, валентная зона (ВЗ) и ЗП TiO₂ оказываются «внутри» ЗП и ВЗ оксида цинка (рис. 13).

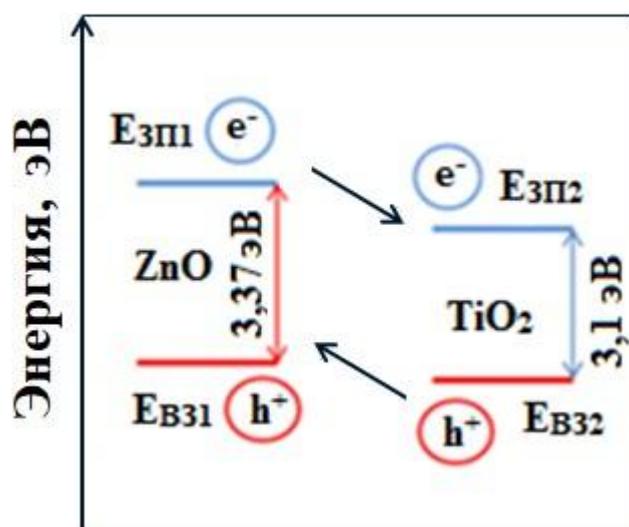


Рисунок 13 – Схема рекомбинации зарядов в системе ZnO-TiO₂

В этом случае уровень энергии Ферми у оксида цинка выше, чем у диоксида титана, их соединение вместе приведет к самопроизвольной диффузии электронов от ZnO к TiO₂. Ожидается, что в процессе фотокатализа фотовозбужденные дырки в ВЗ ZnO также перейдут из ВЗ TiO₂, тогда как перенос фотовозбужденных электронов будет предотвращен. Таким образом, этот тип гетероперехода может эффективно способствовать разделению электронно-дырочных пар, фотогенерированных в ZnO, но играет незначительную роль в разделении фотогенерированных носителей в TiO₂ [167].

3.2. Пленочные нанокристаллические композиты SnO₂-TiO₂

3.2.1. Влияние условий синтеза на состав материалов и размер частиц

Для определения оптимальной температуры термической обработки промежуточного продукта синтеза (п. 2.3) проводили ТГА-ДСК для материала 5SnO₂-95TiO₂ (рис. 14). На кривой ТГА можно выделить три этапа, которые связаны с изменением массы образца. Первый этап, протекающий при 30-340 °С, связан с потерей адсорбированной воды и составляет 18 %. Следующий этап (340-470 °С) связан с потерей массы на 57 %, что объясняется процессом горения органических солей олова и титана.

Последний этап (470-560 °С) сопровождается потерей массы на 20 %, после 560 °С масса стабилизируется. Экзотермический пик на кривой ДСК (530 °С) обусловлен формированием новых связей в кристаллической решетке фазы TiO_2 . Таким образом, общая потеря массы образца составляет 95 %. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что получение пленок $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ можно приводить при минимальной температуре 600 °С. По данным ДСК тепловой эффект реакции составил 4477,29 кДж/моль.

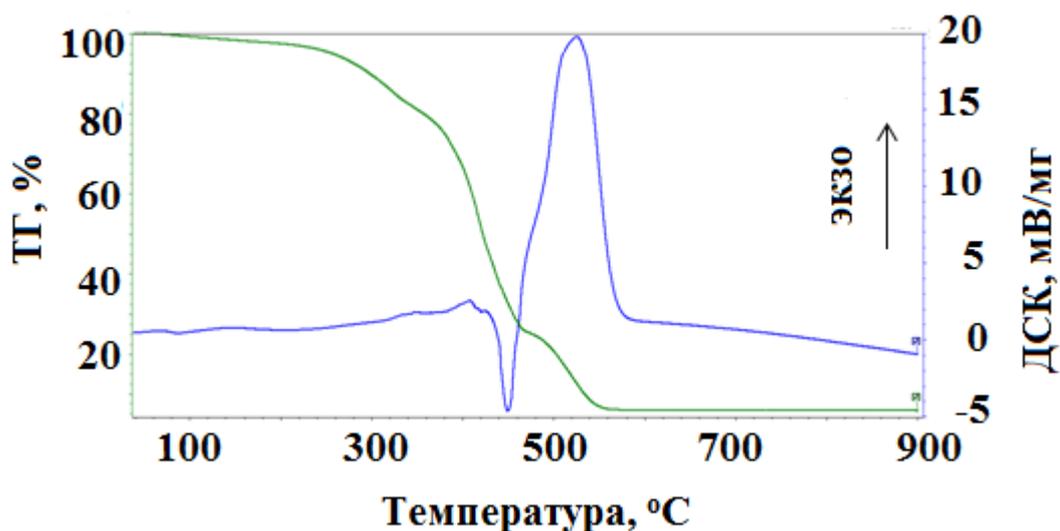


Рисунок 14 – ТГА-ДСК промежуточного продукта $5\text{SnO}_2\text{-}95\text{TiO}_2$

Стоит отметить, что вид кривых практически идентичен как для материала $5\text{ZnO-}95\text{TiO}_2$ (рис. 6), так и для $5\text{SnO}_2\text{-}95\text{TiO}_2$.

Пленочные материалы TiO_2 и $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, полученные окислительным пиролизом [168-169], были детально изучены различными методами. Для серии образцов с малым содержанием диоксида олова были синтезированы пленки $0\text{SnO}_2\text{-}100\text{TiO}_2$, $1\text{SnO}_2\text{-}99\text{TiO}_2$, $3\text{SnO}_2\text{-}97\text{TiO}_2$ и $5\text{SnO}_2\text{-}95\text{TiO}_2$. По данным РФА показано, что для образцов характерно присутствие пиков как анатаза, так и рутила (рис. 15). Пики на рентгенограммах расширены, что характерно для нанокристаллических материалов. Согласно расчетам по уравнению Шеррера, все синтезированные пленки состоят из нанокристаллитов со средним размером 25-36 нм, причем максимальный размер частиц составил 36 нм для диоксида титана. Для пленок $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ средние размеры отличаются незначительно (23-25 нм).

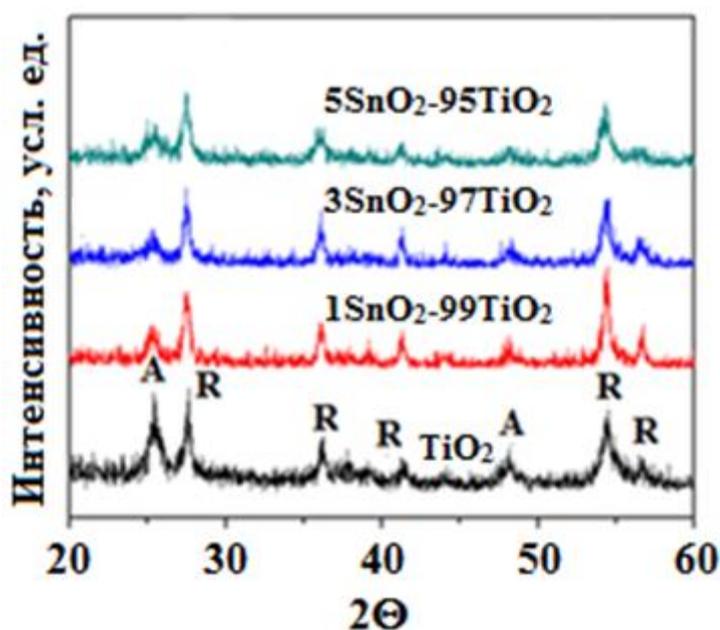


Рисунок 15 – Рентгенограммы пленок $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ с содержанием SnO_2 0-5 %, А – анатаз, R – рутил

Также окислительным пиролизом была получена серия образцов с преобладающим содержанием SnO_2 : $0\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, $1\text{TiO}_2\text{-99SnO}_2$, $3\text{TiO}_2\text{-97SnO}_2$, $5\text{TiO}_2\text{-95SnO}_2$, $50\text{TiO}_2\text{-50SnO}_2$. Рентгенофазовым анализом был изучен фазовый состав полученных $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ материалов и оценены размеры кристаллитов. Показано, что полученные пленки имеют кристаллическую структуру касситерита вне зависимости от концентрации вводимых добавок (рис. 16). Пики, относящиеся к Ti-содержащей фазе, не обнаружены, что можно объяснить ее высокодисперсным состоянием и малым количеством. Дифракционные максимумы других фаз также не обнаружены.

Средние размеры частиц всех пленочных материалов $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, оцененные по данным РФА, лежат в интервале 19-29 нм (табл. 4). При введении малой добавки диоксида титана в SnO_2 размер частиц резко уменьшается от 29 до 19 нм для $1\text{TiO}_2\text{-99SnO}_2$. При увеличении концентрации диоксида титана от 1 до 5 % наблюдается увеличение размеров частиц.

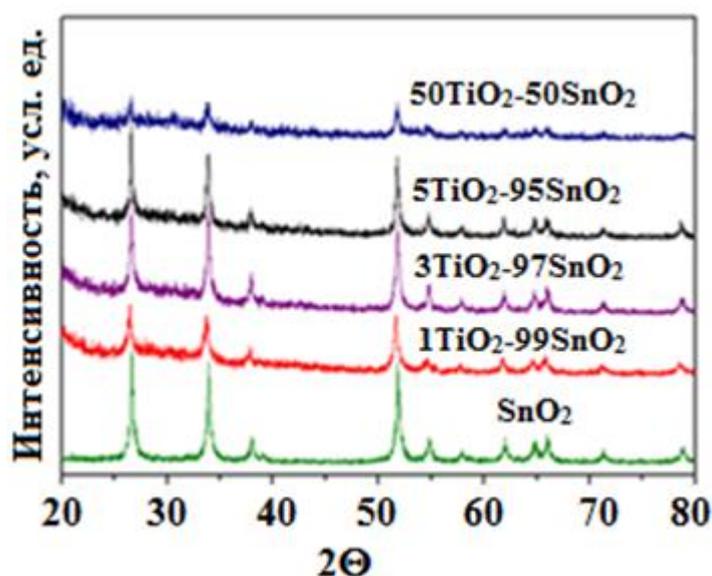


Рисунок 16 – Рентгенограммы пленок $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ с содержанием SnO_2 50-100 % SnO_2

Таблица 4 – Размер кристаллитов и фазовый состав для пленок $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, синтезированных низкотемпературным пиролизом

Образец	Фазовый состав пленок	Средний размер частиц по РФА, нм	Размер частиц по СЭМ, нм
TiO_2	Анализ + рутил	36	-
$1\text{SnO}_2\text{-}99\text{TiO}_2$	Анализ + рутил	23	-
$3\text{SnO}_2\text{-}97\text{TiO}_2$	Анализ + рутил	25	-
$5\text{SnO}_2\text{-}95\text{TiO}_2$	Анализ + рутил	24	-
$50\text{SnO}_2\text{-}50\text{TiO}_2$	Касситерит	21	10-19
$95\text{SnO}_2\text{-}5\text{TiO}_2$	Касситерит	29	10-16
$97\text{SnO}_2\text{-}3\text{TiO}_2$	Касситерит	23	-
$99\text{SnO}_2\text{-}1\text{TiO}_2$	Касситерит	19	6-12
SnO_2	Касситерит	29	7-16

Для синтезированных материалов также была рассчитана степень окристаллизованности. Термин «кристалличность» подразумевает идеальную структуру кристалла, т.е. высокий процент окристаллизованности свидетельствует о небольшой плотности кристаллических дефектов. Чистый диоксид олова обладает наилучшей окристаллизованностью (68 %). Материалы $5\text{TiO}_2\text{-}95\text{SnO}_2$, $3\text{TiO}_2\text{-}97\text{SnO}_2$ и $1\text{TiO}_2\text{-}99\text{SnO}_2$ характеризуются

меньшей окристаллизованностью по сравнению с чистым SnO_2 (43, 45 и 47 %, соответственно), однако наименьшая степень кристаллизации показана для материала $50\text{TiO}_2\text{-}50\text{SnO}_2$ (27 %). Последнее обстоятельство может быть связано с большим количеством кристаллизационных центров, что приводит к возникновению большего числа кристаллических дефектов и менее идеальной кристаллической структуры по сравнению с материалами, содержащими меньшую добавку титана.

Для материалов на основе диоксида титана показана несколько другая закономерность: материалы окристаллизованы хуже по сравнению с материалами на основе диоксида олова и этот параметр не превышает 41 % (максимальное значение также показано для чистого оксидного материала, для остальных материалов значения составляют 38-40% и отличаются незначительно). Итоговые результаты расчетов размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) по данным РФА с использованием уравнения Шеррера, а также результаты статистических расчетов размеров нанокристаллитов по микрофотографиям СЭМ представлены в таблице 4.

Бóльшие значения размеров ОКР, рассчитанные по данным РФА, по сравнению с прямым методом оценки размеров электронной микроскопией, связаны с особенностями расчетного метода оценки размеров по ОКР. При этом полученные данные позволяют оценить имеющиеся тенденции по изменению размеров частиц в зависимости от вводимой добавки. Показано, что наименьший размер частиц отмечается для материалов, содержащих добавку в размере 1 % ($99\text{SnO}_2\text{-}1\text{TiO}_2$ и $1\text{SnO}_2\text{-}99\text{TiO}_2$).

Таким образом, можно сделать общий вывод для рассмотренных композитных пленок ZnO-TiO_2 и $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$: при введении добавки второго оксида размеры кристаллитов основной фазы уменьшаются по сравнению с чистой фазой. Это можно объяснить тем, что при введении постороннего вещества в основную фазу уменьшается поверхность контакта кристаллитов основной фазы, а также снижается общая свободная энергия на межфазных границах. За счет этого снижается скорость роста кристаллов.

Качество полученных пленочных материалов, а также морфология и размеры кристаллитов контролировали методами СЭМ (рис. 17), ПЭМ (рис. 18) и АСМ (рис. 20).

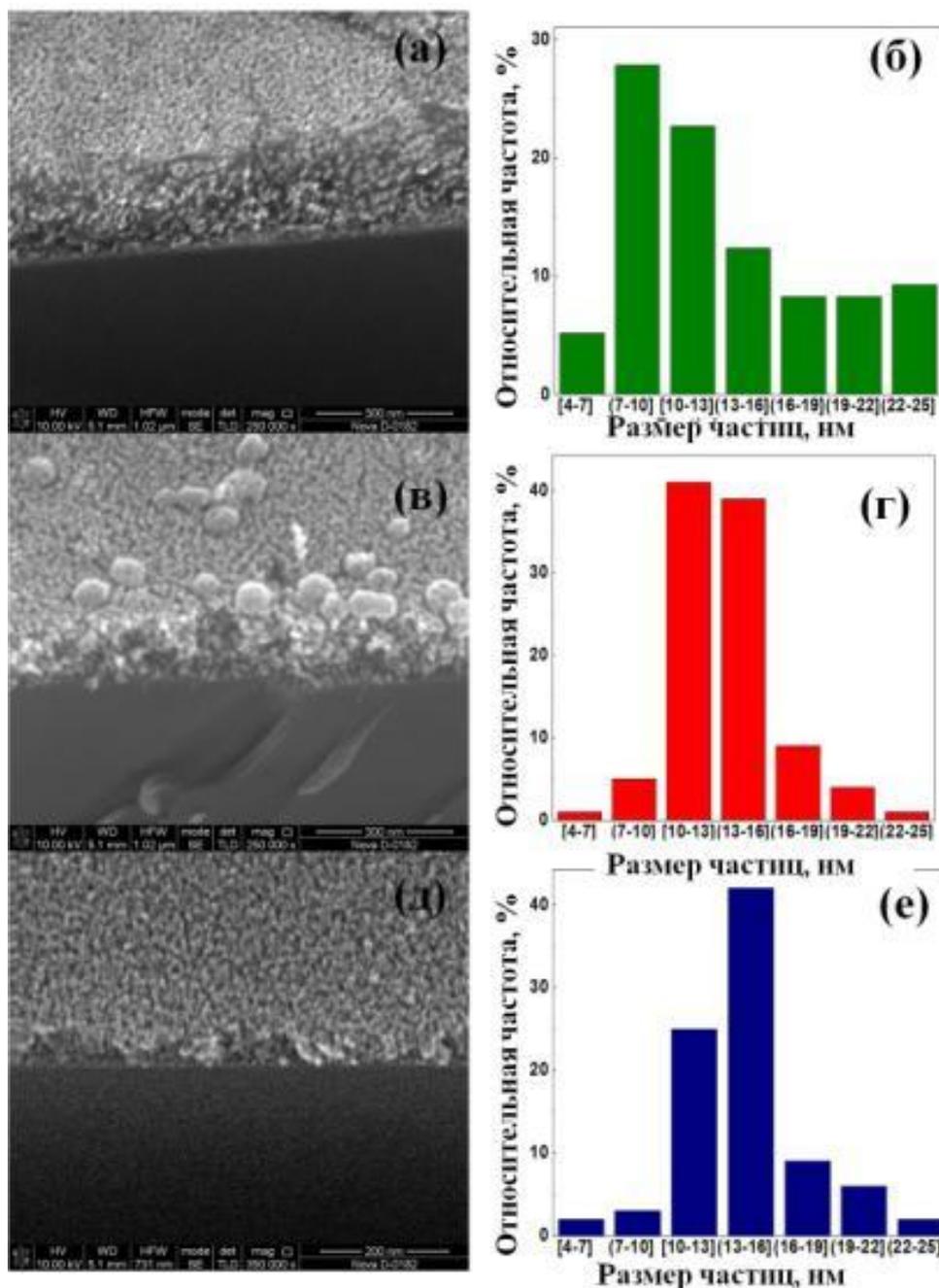


Рисунок 17 – СЭМ изображения поверхности (а, в, д) и распределение размеров частиц (б, г, е) для чистого диоксида олова (а, б), $5\text{TiO}_2\text{-}95\text{SnO}_2$ (в, г) и $50\text{TiO}_2\text{-}50\text{SnO}_2$ (д, е)

СЭМ-анализ, проведенный для пленок, полученных на кремниевых подложках при трехкратном нанесении раствора прекурсора, показал, что сформировано сплошное покрытие без трещин (рис. 17). Нанокристаллиты

равномерно распределены по поверхности и толщине пленки, а сами пленки имеют пористую структуру. Анализ данных СЭМ показал, что наибольшей толщиной (210 нм) обладает пленка чистого SnO₂ (рис. 17а), по сравнению с материалами, содержащими 5 (рис. 17в) и 50 % (рис. 17д) TiO₂, соответственно. Анализ размеров кристаллитов по СЭМ-изображениям показал, что для пленки SnO₂ бóльшая часть кристаллитов лежит в диапазоне 7-13 нм, а для материалов, содержащих TiO₂ – 10-16 нм, что позволяет сделать вывод о влиянии добавки на размер частиц (рис. 17 б,г,е). Полученные данные коррелируют с расчетами ОКР, полученными из данных РФА. Несмотря на то, что пленки формировались при осаждении трех слоев, на СЭМ-изображениях не наблюдалось границ. Это указывает на качественный метод формирования тонких плёнок смешанных диоксидов титана и олова различной толщины.

Изучение пленки 99SnO₂-1TiO₂ методами просвечивающей электронной микроскопии (рис. 18) показало, что полученные материалы наноструктурированы, состоят из сферических частиц размером 14-16 нм (рис. 18 а, б). Методом EDX был подтвержден состав пленки: распределение массовых процентов титана, олова и кислорода составило 0,6, 44,2 и 55,2 ат. % соответственно (рис. 18 г-е), что соответствует введенным количествам веществ. Межплоскостное расстояние, измеренное на рисунке 18 (в), составило 0,334 нм, что соответствует плоскости касситерита и ожидаемо для материала, состоящего преимущественно из диоксида олова. Обнаружена частица, характеризующаяся межплоскостным расстоянием 0,320 нм, относящимся к структуре рутила TiO₂.

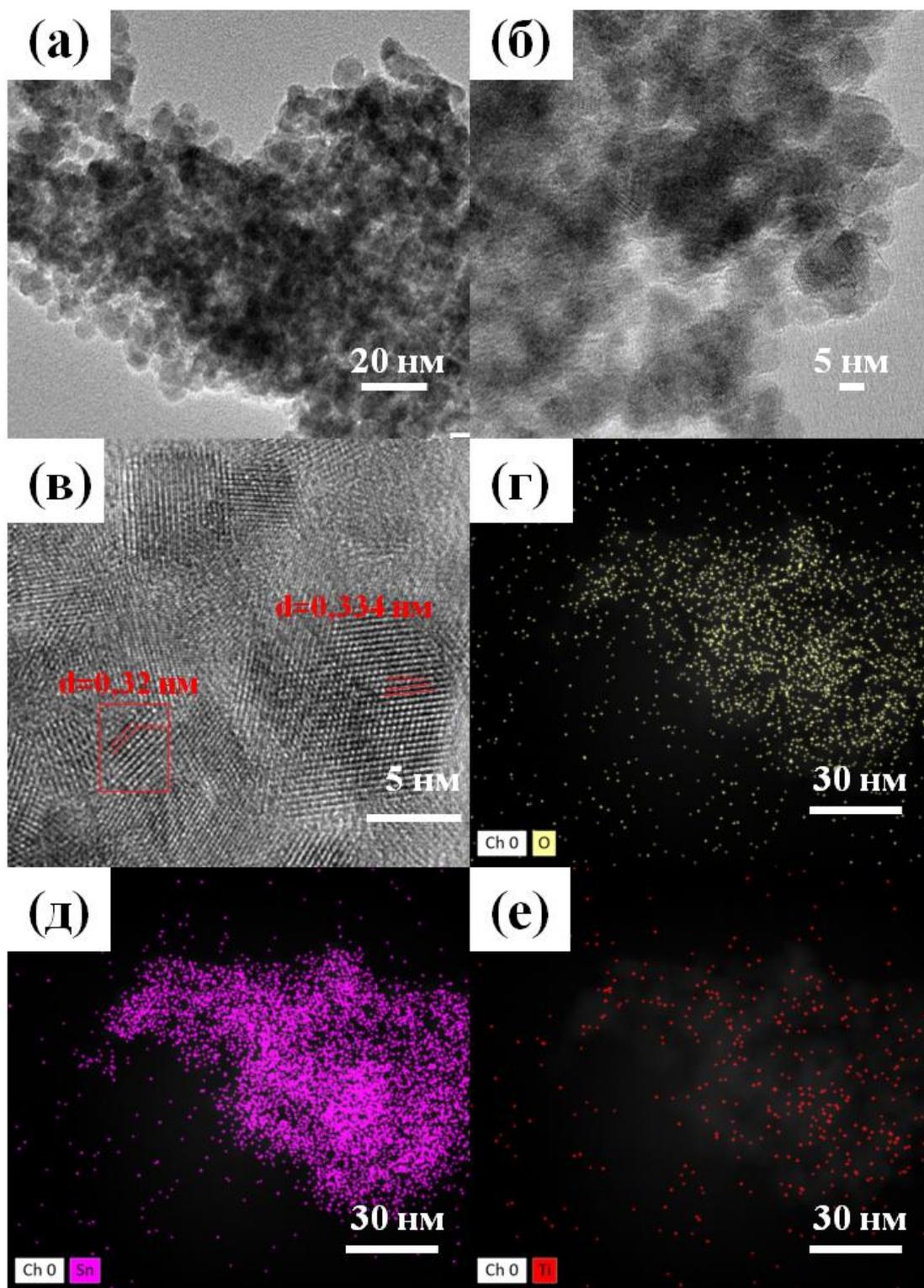


Рисунок 18 – ПЭМ изображение с различным увеличением (а-в) и EDX (г-е) для материала $1\text{TiO}_2\text{-}99\text{SnO}_2$

Методом РФЭС исследован состав поверхности смешанных пленок $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, полученных при разном соотношении $\text{Ti}:\text{Sn}$. На рисунке 19 представлен обзорный спектр для образца с соотношением $50\text{TiO}_2\text{-}50\text{SnO}_2$,

видно, что в состав поверхности входят элементы С, О, Ti, Sn. Присутствие углерода в образцах соответствует адсорбции углекислого газа из атмосферного воздуха.

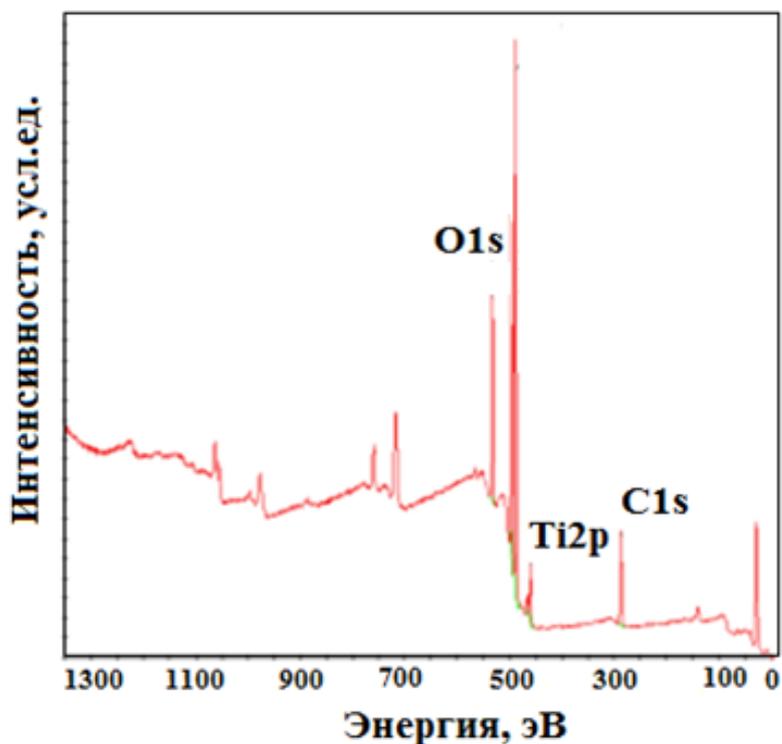


Рисунок 19 – Обзорный РФЭС спектр образца 50TiO₂-50SnO₂

Из спектров высокого разрешения фотоэлектронной линии Ti2p было определено, что во всех случаях титан находится в окисленном состоянии и представляет собой TiO₂. Анализ положения и формы пиков спектров позволяет установить зависимость химического окружения от соотношения оксидов [170]. Наиболее устойчивые оксиды олова со степенью окисления Sn⁺⁴ наблюдаются при больших концентрациях олова. Так в случае небольшого количества SnO₂ в составе TiO₂-SnO₂ материалов, буферным (обменным) слоем в нанокompозите выступает оксид олова (IV).

Результаты АСМ для материалов 0TiO₂-100SnO₂, 1TiO₂-99SnO₂, 3TiO₂-97SnO₂ и 5TiO₂-95SnO₂ представлены на рисунке 20 и в таблице 5.

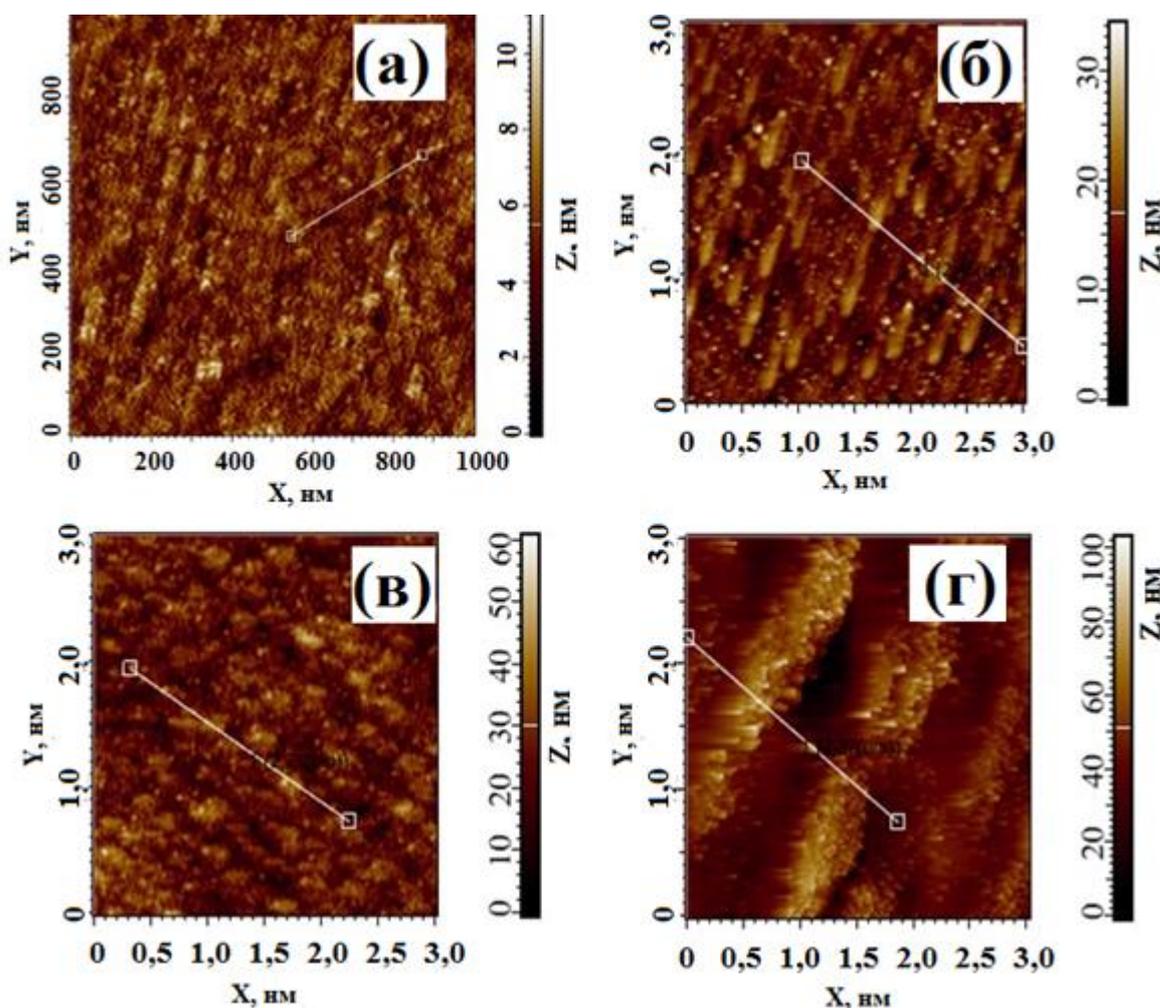


Рисунок 20 – АСМ сканы рельефа пленок SnO_2 (а), $1\text{TiO}_2\text{-}99\text{SnO}_2$ (б), $3\text{TiO}_2\text{-}97\text{SnO}_2$ (в) и $5\text{TiO}_2\text{-}95\text{SnO}_2$ (г)

Таблица 5 – Поверхностные характеристики пленок $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$

Материал	S_y , нм	S_q , нм
SnO_2	11,0	1,4
$1\text{TiO}_2\text{-}99\text{SnO}_2$	34,3	4,1
$3\text{TiO}_2\text{-}97\text{SnO}_2$	60,2	7,4
$5\text{TiO}_2\text{-}95\text{SnO}_2$	114,6	12,6

Показано, что для пленок характерна зернистая структура с перепадом высот S_y от 11,0 ($0\text{TiO}_2\text{-}100\text{SnO}_2$) до 114,6 нм ($5\text{TiO}_2\text{-}95\text{SnO}_2$), то есть наблюдается увеличение шероховатости поверхности с увеличением концентрации TiO_2 в материале [171-172].

3.2.2. Электрофизические свойства

На рисунке 21 представлены температурные зависимости сопротивления образцов пленок $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$. Видно, что при увеличении температуры сопротивление пленок уменьшается от двух до шести порядков. Максимальные изменения сопротивления от температуры наблюдаются у образцов, содержащих преимущественно диоксид олова, т.е. материалы состава: SnO_2 , $1\text{TiO}_2\text{-99SnO}_2$, $3\text{TiO}_2\text{-97SnO}_2$, $5\text{TiO}_2\text{-95SnO}_2$. Минимальные изменения сопротивления образцов от температуры наблюдаются для пленок на основе диоксида титана с малыми добавками SnO_2 .

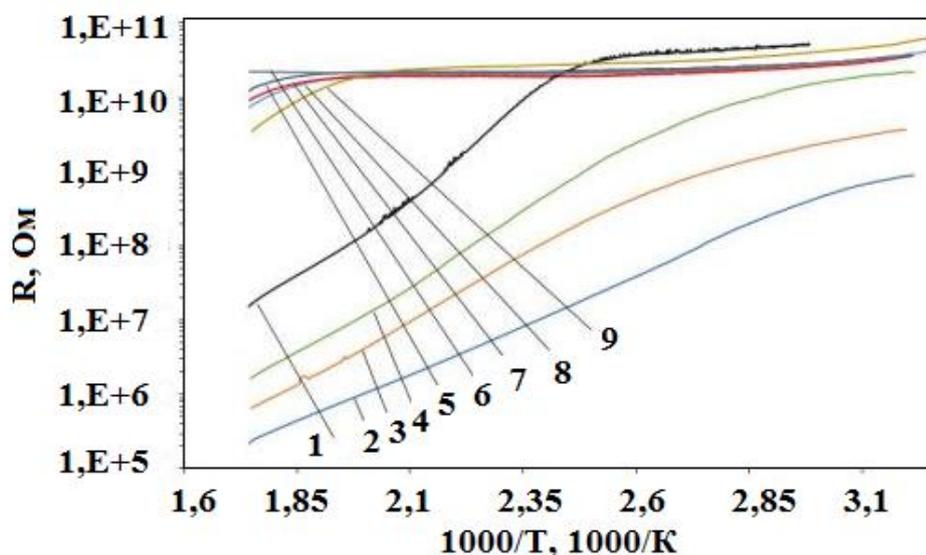


Рисунок 21 – Температурные зависимости сопротивления пленок SnO_2 (1), $1\text{TiO}_2\text{-99SnO}_2$ (2), $3\text{TiO}_2\text{-97SnO}_2$ (3), $5\text{TiO}_2\text{-95SnO}_2$ (4), $50\text{TiO}_2\text{-50SnO}_2$ (5), $5\text{SnO}_2\text{-95TiO}_2$ (6), $3\text{SnO}_2\text{-97TiO}_2$ (7), $1\text{SnO}_2\text{-99TiO}_2$ (8), TiO_2 (9)

Более подробное описание электрофизических свойств приведено в работе [173].

3.2.3. Оптические свойства

Оценка оптических свойств (рис. 22) синтезированных и прокаленных при $600\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ материалов показала, что все материалы оптически прозрачны в видимой области спектра (не хуже 80 %), максимальный коэффициент прозрачности (99 %) наблюдается для материала $3\text{TiO}_2\text{-97SnO}_2$ при 450 нм, для материала $1\text{TiO}_2\text{-99SnO}_2$ показана прозрачность на уровне

90 % в диапазоне длин волн 500-1000 нм. В видимом диапазоне спектра для всех материалов значения коэффициента пропускания близки, что позволяет сделать вывод о положительном влиянии вводимой добавки на оптическую прозрачность синтезированных пленочных наноматериалов.

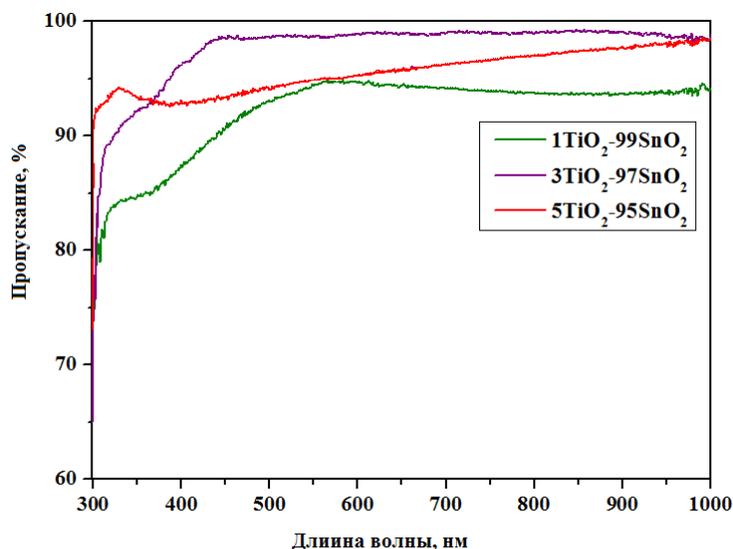


Рисунок 22 – Спектры оптического пропускания для материалов $1\text{TiO}_2\text{-}99\text{SnO}_2$, $3\text{TiO}_2\text{-}97\text{SnO}_2$ и $5\text{TiO}_2\text{-}95\text{SnO}_2$

Ширина запрещенной зоны (рис. 23) $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ материалов близка и составляет 3,82, 3,85 и 3,83 эВ для $1\text{TiO}_2\text{-}99\text{SnO}_2$, $3\text{TiO}_2\text{-}97\text{SnO}_2$ и $5\text{TiO}_2\text{-}95\text{SnO}_2$, соответственно. Наблюдается нелинейное изменение значения E_g , что может быть связано с наноразмерным состоянием материалов, а также с различным распределением дефектов по поверхности пленки.

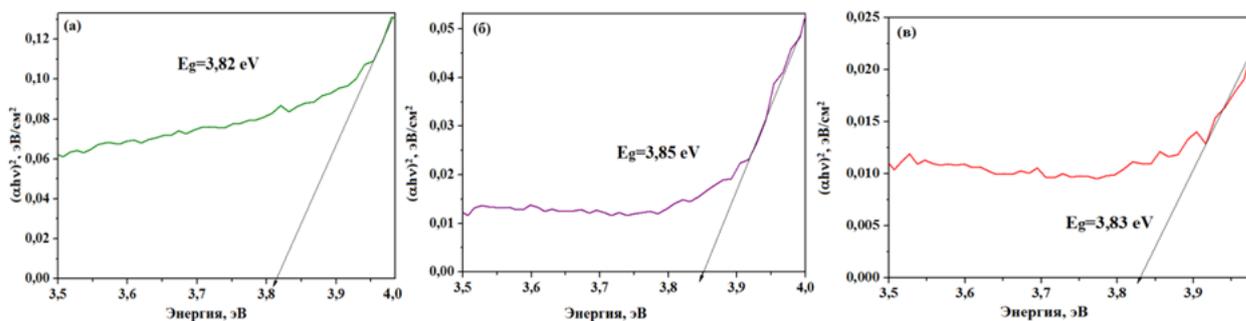


Рисунок 23 – Определение ширины запрещенной зоны для материалов $1\text{TiO}_2\text{-}99\text{SnO}_2$ (а), $3\text{TiO}_2\text{-}97\text{SnO}_2$ (б) и $5\text{TiO}_2\text{-}95\text{SnO}_2$ (в)

3.2.4. Газочувствительные свойства

На рисунке 24 представлены типичные для всех образцов отклики пленок $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ составов $1\text{TiO}_2\text{-99SnO}_2$, $5\text{TiO}_2\text{-95SnO}_2$ и $50\text{TiO}_2\text{-50SnO}_2$, сформированных путем окислительного пиролиза, при температуре 250°C при концентрации NO_2 50 ppm.

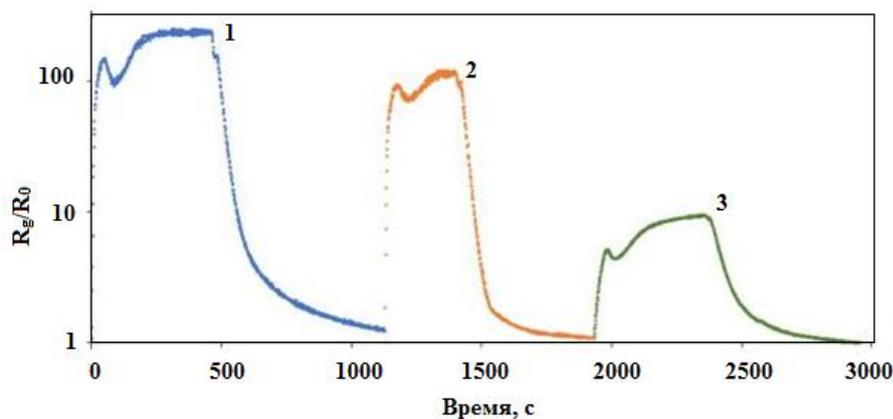


Рисунок 24 – Отклики материалов $1\text{TiO}_2\text{-99SnO}_2$ (1), $5\text{TiO}_2\text{-95SnO}_2$ (2) и $50\text{TiO}_2\text{-50SnO}_2$ (3)

На рисунке 25 представлены зависимости коэффициента газочувствительности образцов пленок состава $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ для рабочей температуры 200°C . Из рисунка видно, что для материала $1\text{TiO}_2\text{-99SnO}_2$ значение S является максимальным и равно 245 при концентрации NO_2 50 ppm, а для материала $5\text{TiO}_2\text{-95SnO}_2$ значение S были меньше (107) для той же концентрации газа.

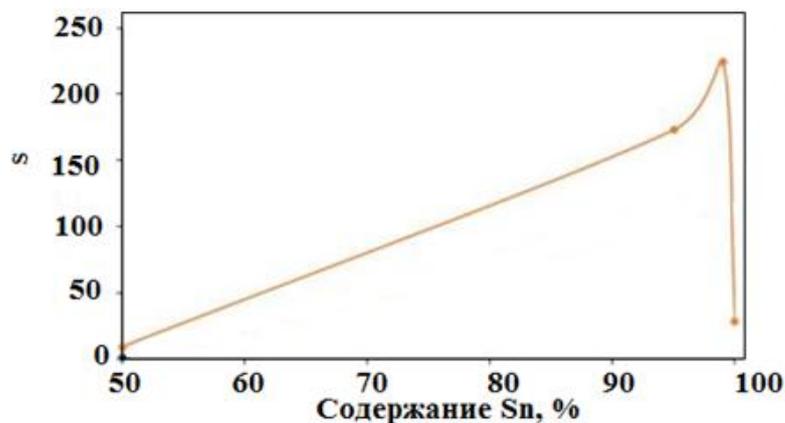


Рисунок 25 – Зависимость коэффициента газочувствительности образцов пленок состава $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ от содержания олова в пленке

Таким образом, исследования показали, что пленки состава $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ обладают при рабочей температуре 200°C более высоким (почти в 15 раз) коэффициентом газочувствительности по отношению к диоксиду азота, чем пленки состава ZnO-TiO_2 .

3.2.5. Фотокаталитические свойства

Для пленок $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ ФКА близка, при этом наилучшей ФКА обладают чистый SnO_2 и составы $1\text{TiO}_2\text{-99SnO}_2$ и $1\text{SnO}_2\text{-99TiO}_2$, что позволяет сделать вывод об оптимальной концентрации второго оксида в минимальных концентрациях (рис. 26). Сравнение наиболее фотокаталитически активных материалов $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ и ZnO-TiO_2 , приведено на рисунке 27.

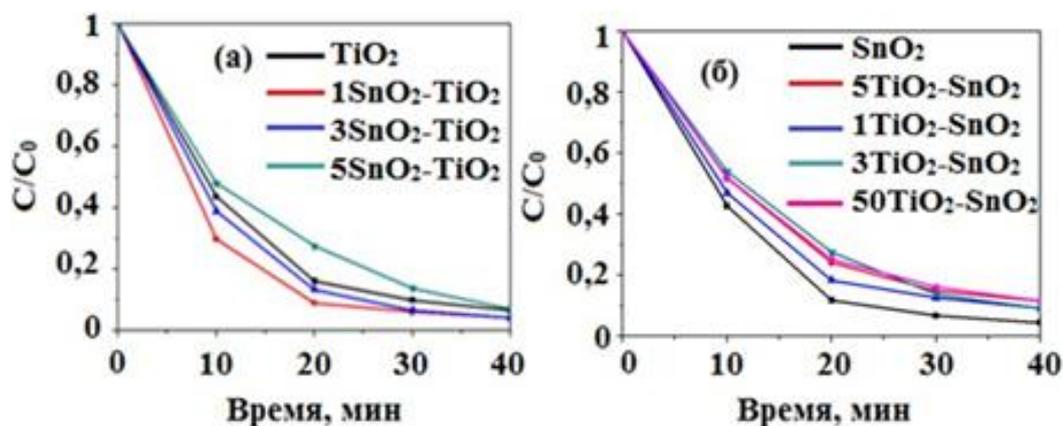


Рисунок 26 – ФКА материалов $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ с высоким содержанием TiO_2 (а) и $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ с высоким содержанием SnO_2 (б) при облучении УФ-светом

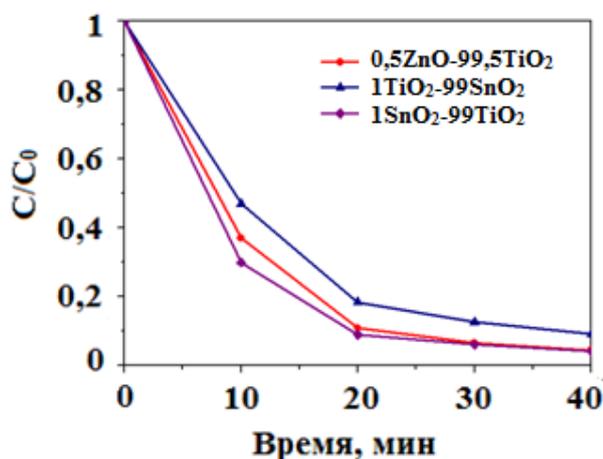


Рисунок 27 – ФКА пленок $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ и ZnO-TiO_2 при облучении УФ-светом

Стоит отметить, что для материалов на основе диоксида титана показана лучшая ФКА по сравнению с материалами на основе диоксида олова, что связано с более узкой шириной запрещенной зоны материалов на основе TiO_2 . Также по сравнению с материалом $0,5\text{ZnO}-99,5\text{TiO}_2$, материал $1\text{SnO}_2-99\text{TiO}_2$ проявляют наибольшую ФКА, что позволяет сделать вывод о более перспективной добавке р-металла.

Ширина запрещенной зоны SnO_2 (3,5-3,6 эВ) выше, чем у TiO_2 (3,0 эВ – для рутила, 3,2 эВ – для анатаза). При этом зона проводимости SnO_2 (-0,05 эВ) ниже, чем у TiO_2 (-0,24 эВ). Как следствие, в гетероструктурах $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$, взаимодействие SnO_2 и TiO_2 является «гетеропереходом II типа», т.е. валентная зона TiO_2 находится между ВЗ и ЗП SnO_2 , а ЗП TiO_2 расположена над ВЗ и ЗП SnO_2 (рис. 28) [167].

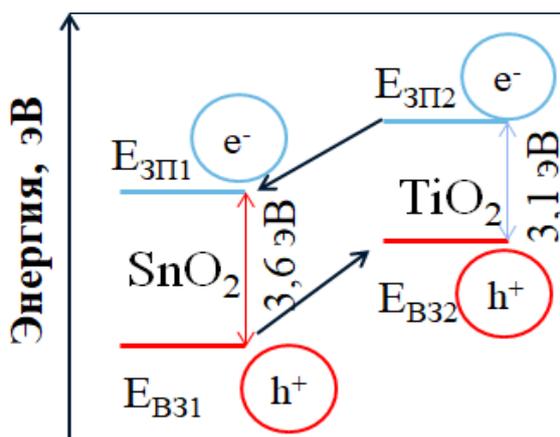


Рисунок 28 – Схема рекомбинации зарядов в системе $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$

Диоксид олова имеет большую ширину запрещенной зоны, что ограничивает его поглощение глубоким УФ-диапазоном, что и было показано в случае пленочных материалов $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$. Сборка SnO_2 с TiO_2 в гетероструктурах создает условия для разделения зарядов и усиления фотокаталитической активности, что обуславливает повышенный интерес к этим структурам. Рядом исследователей показано, что полупроводниковые гетероструктуры могут решить проблему рекомбинации носителей [174-175]. При этом схемы рекомбинации зарядов в системах $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ и ZnO-TiO_2 объясняют более низкую ФКА для материалов Zn-TiO_2 по сравнению с Sn-TiO_2 материалами (рис. 27).

3.3. Порошковые наноматериалы Sn-TiO₂

3.3.1. Влияние условий синтеза на состав материалов и размер частиц

Синтезированные золь-гель методом порошковые наноразмерные материалы были прокалены при различных температурах (500-900 °С) в течение двух часов для исследования влияния термообработки на фазовый состав, размер частиц и ФКА. Согласно данным РФА, наноматериалы на основе TiO₂ являются рентгеноаморфными при низких температурах термообработки (до 100 °С) [176]. Также показано, что диоксид титана, модифицированный оловом, сохраняет структуру анатаза до 800 °С включительно (рис. 29). Чистый диоксид титана, синтезированный в аналогичных условиях, при этом сохраняет анатазную модификацию только до 700 °С (рис. 30).

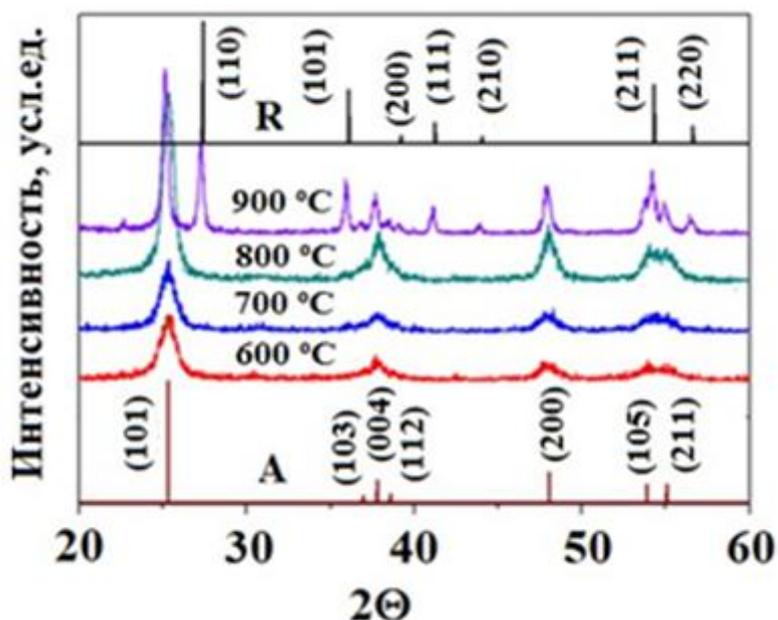


Рисунок 29 – Рентгенограммы TiO₂, допированного 1% Sn⁴⁺, прокаленного при 600 (а), 700 (б), 800 (в) и 900 °С (г), А – анатаз, R – рутил

Также по данным РФА (рис. 29-30) можно сделать вывод, что введение катионов Sn⁴⁺ стабилизирует анатазную фазу до 800 °С включительно в отличие от чистого диоксида титана, где фазовый переход анатаз-рутил проходит при 700-800 °С.

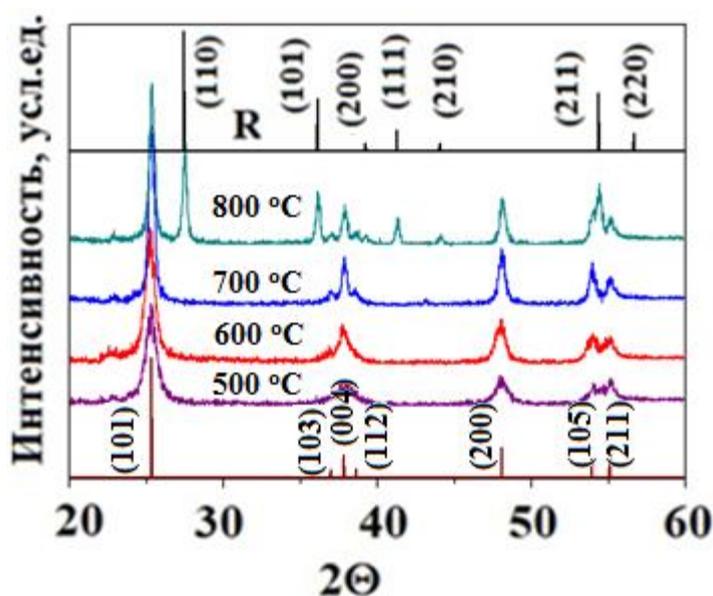


Рисунок 30 – Рентгенограммы TiO_2 , прокаленного при различных температурах, А – анатаз, R – рутил

По данным РФА был оценен средний размер кристаллитов с использованием формулы Шеррера. С увеличением температуры прокаливания средний размер частиц увеличивается (табл. 6).

Таблица 6 – Условия синтеза, фазовый состав и размеры ОКР для синтезированных материалов по данным РФА.

Температура прокаливания, °С	Материалы после прокаливания	Структура	Размер, нм
500	TiO_2 -500	A	9
600	TiO_2 -600	A	13
700	TiO_2 -700	A	19
800	TiO_2 -800	A+R	24
500	0,5Sn- TiO_2 -500	A	9
600	0,5Sn- TiO_2 -600	A	12
700	0,5Sn- TiO_2 -700	A	16
800	0,5Sn- TiO_2 -800	A	20
900	0,5Sn- TiO_2 -900	A+R	24
500	1Sn- TiO_2 -500	A	9
600	1Sn- TiO_2 -600	A	13
700	1Sn- TiO_2 -700	A	18
800	1Sn- TiO_2 -800	A	21

Продолжение таблицы 6.

Температура прокаливания, °С	Материалы после прокаливания	Структура	Размер, нм
900	1Sn-TiO ₂ -900	A+R	24
500	3Sn-TiO ₂ -500	A	10
600	3Sn-TiO ₂ -600	A	11
700	3Sn-TiO ₂ -700	A	18
800	3Sn-TiO ₂ -800	A	20
900	3Sn-TiO ₂ -900	A+R	22
500	5Sn-TiO ₂ -500	A	10
600	5Sn-TiO ₂ -600	A	12
700	5Sn-TiO ₂ -700	A	19
800	5Sn-TiO ₂ -800	A	22
900	5Sn-TiO ₂ -900	A+R	24
500	10Sn-TiO ₂ -500	A	10
600	10Sn-TiO ₂ -600	A	14
700	10Sn-TiO ₂ -700	A	19
800	10Sn-TiO ₂ -800	A	22
900	10Sn-TiO ₂ -900	A+R	25
500	15Sn-TiO ₂ -500	A	11
600	15Sn-TiO ₂ -600	A	15
700	15Sn-TiO ₂ -700	A	20
800	15Sn-TiO ₂ -800	A	23
900	15Sn-TiO ₂ -900	A+R	26
500	20Sn-TiO ₂ -500	A	11
600	20Sn-TiO ₂ -600	A	13
700	20Sn-TiO ₂ -700	A	19
800	20Sn-TiO ₂ -800	A	24
900	20Sn-TiO ₂ -900	A+R	27

Согласно данным ПЭМ (рис. 31), синтезированные наноматериалы на основе диоксида титана, допированные оловом, однородны, состоят из частиц сферической формы, склонных к агрегации. Размер частиц составляет от 8 до 15 нм, что коррелирует со средними размерами ОКР, полученными

путем расчета на основе результатов РФА (табл. 6). Показана аналогичная тенденция – с увеличением концентрации Sn^{4+} увеличивается и размер частиц.

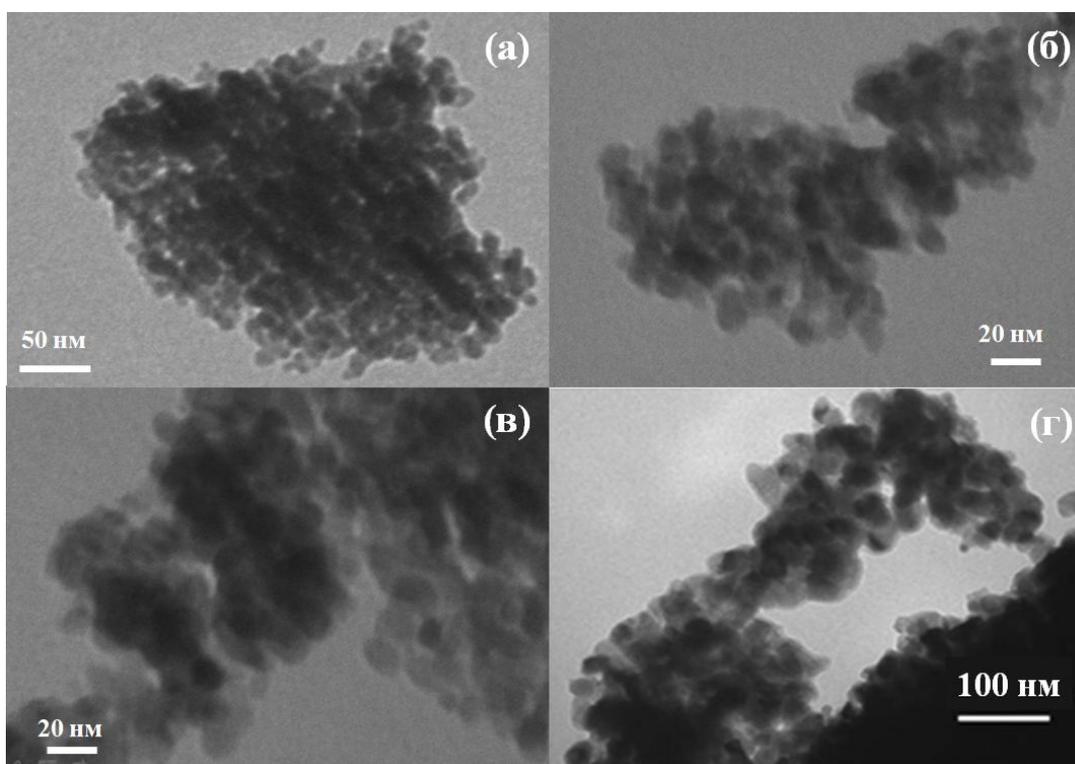


Рисунок 31 – ПЭМ-изображения материалов 5Sn-TiO_2-600 (а),
 $0,5\text{Sn-TiO}_2-600$ (б), 20Sn-TiO_2-600 (в) и TiO_2-600 (г)

Для более детального изучения порошков и состава материалов 3Sn-TiO_2-600 и 20Sn-TiO_2-600 был выполнен СЭМ анализ и EDX (рис. 32-33).

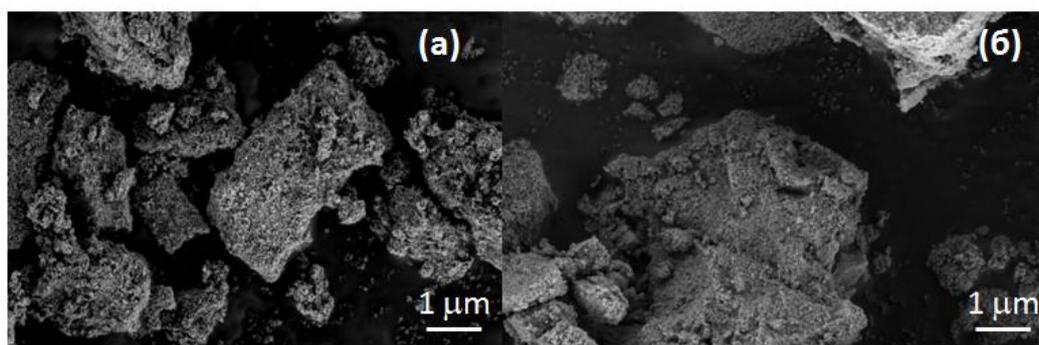


Рисунок 32 – СЭМ-изображения материалов 3Sn-TiO_2-600 (а)
и 20Sn-TiO_2-600 (б)

Типичные спектры EDX представлены на рисунке 33. Для образца 3Sn-TiO_2-600 обнаружено, что содержание элементов составляет 83,5 ат. % O, 15,8 ат. % Ti, 0,4 ат. % Sn, что с учетом погрешности метода (1,5 %)

соответствует вводимому количеству Sn^{4+} и Ti^{4+} . Для образца 20Sn-TiO_2-600 эти параметры составили 63,0 ат. % O, 31,5 ат. % Ti, 5,3 ат. % Sn.

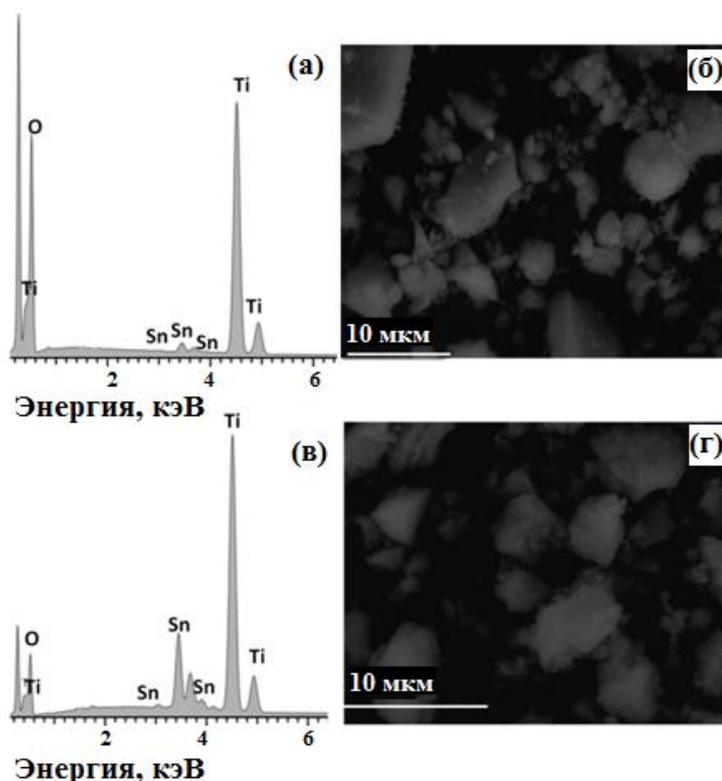


Рисунок 33 – EDX спектры (а, в) и ПЭМ (в, г) синтезированных материалов 3Sn-TiO_2-600 (а, б) и 20Sn-TiO_2-600 (в, г)

На изображениях СЭМ видна склонность порошков к агломерации в твердой фазе, которая усиливается с увеличением количества вводимой добавки. Размеры агломератов достигают нескольких микрон (рис. 32-33).

3.3.2. Определение кислотно-основных свойств поверхности

Для материалов $0,5\text{Sn-TiO}_2-600$, 5Sn-TiO_2-600 и 20Sn-TiO_2-600 были оценены кислотно-основные свойства поверхности с использованием индикаторов, pK_a которых охватывает диапазон от 0,3 до 12,8 (рис. 34).

Показано, что для материала 20Sn-TiO_2-600 максимальное количество активных центров соответствует $\text{pK}_a = 5$, для материалов $0,5\text{Sn-TiO}_2-600$ и 5Sn-TiO_2-600 большинство центров соответствует диапазону $\text{pK}_a > 7$.

Для количественной оценки концентрации активных центров адсорбции были построены гистограммы (рис. 35).

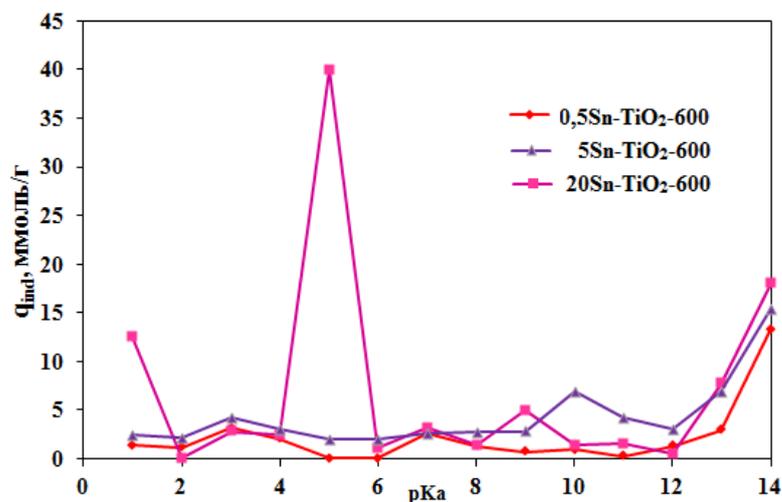


Рисунок 34 – Кислотно-основные свойства поверхности материалов 0,5Sn-TiO₂-600, 5Sn-TiO₂-600 и 20Sn-TiO₂-600

Показано, что для материалов с небольшой концентрацией добавки (0,5Sn-TiO₂-600 и 5Sn-TiO₂-600) количество основных центров превышает количество кислотных более чем в два раза, для материала 20Sn-TiO₂-600 наблюдается обратная зависимость – число кислотных центров превышает число основных в 1,4 раза. Данное обстоятельство позволяет сделать вывод о зависимости количества кислотных центров от концентрации добавки Sn⁴⁺.

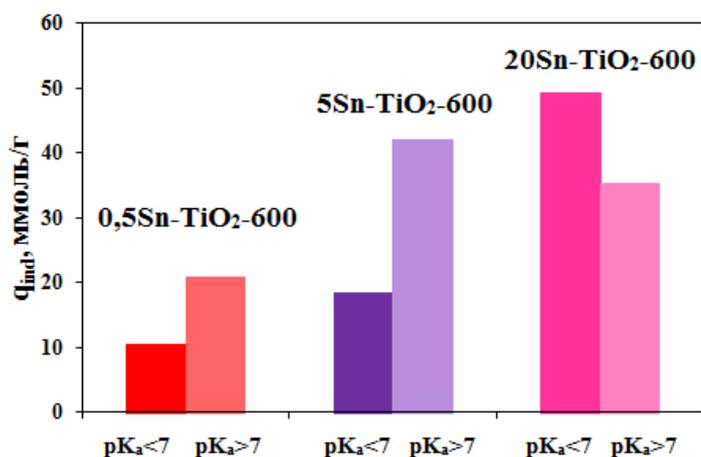


Рисунок 35 – Распределение количеств активных центров при различных pK_a для материалов 0,5Sn-TiO₂-600, 5Sn-TiO₂-600 и 20Sn-TiO₂-600

Приведенные результаты показывают, что для 0,5Sn-TiO₂-600 и 5Sn-TiO₂-600 будет более эффективно проходить адсорбция катионного красителя на первой стадии фотокатализа, поэтому возможно, что материал 20Sn-TiO₂-600 будет проявлять более низкие фотокаталитические свойства.

3.3.3. Фотокаталитическая активность при облучении УФ

СВЕТОМ

В ходе изучения ФКА было показано, что все материалы, вне зависимости от состава, при облучении ультрафиолетовым светом обладают большей активностью, чем чистый диоксид титана и коммерческий фотокатализатор P25 (Evonik) (рис. 36). Как и для остальных материалов на основе диоксида титана, оптимальной температурой для синтеза материалов с наибольшей ФКА оказалась 600 °С. При более низких температурах материалы содержат большое количество аморфной фазы, а при более высоких температурах размер частиц увеличивается (табл. 6), что приводит к уменьшению площади поверхности катализатора и снижению ФКА. Поэтому для исследования фотокаталитической активности синтезированных материалов были выбраны прокаленные при 600 °С.

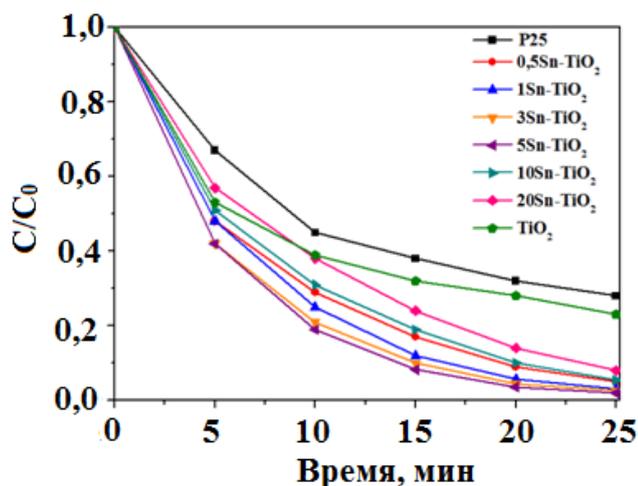


Рисунок 36 – Фотокаталитическая активность материалов $Sn-TiO_2$ с различным содержанием Sn^{4+} при облучении УФ светом

Наибольшей ФКА из всех полученных материалов обладает $5Sn-TiO_2-600$. Этот факт связан с малым размером частиц и более высокой площадью поверхности по сравнению с другими материалами, что обеспечивает большое количество центров адсорбции и фотокаталитической реакции. Кроме того, в случае с материалами, содержащими малое количество Sn^{4+} (0,5-5 %), количество основных центров превышает количество кислотных практически в два раза, что объясняет высокую

адсорцию катионного красителя МС на поверхности 5Sn-TiO₂-600, являющуюся начальной стадией фотокатализа. При высоких концентрациях Sn⁴⁺ преобладает число кислотных центров по сравнению с основными. Снижение ФКА наблюдается при увеличении концентрации олова с 5 до 20 мол. %. Это можно объяснить снижением содержания каталитически активной фазы анатаза.

3.3.4. Фотокаталитическая активность при облучении видимым светом

Показанная для УФ диапазона тенденция сохранилась и при облучении излучением видимой области спектра. Все материалы, независимо от их состава, проявляли высокую ФКА, причем наибольшая активность показана для материала состава 5Sn-TiO₂-600 (рис. 37). В этом случае удалось достигнуть разрушения загрязнителя на 90% за 3 часа облучения видимым светом.

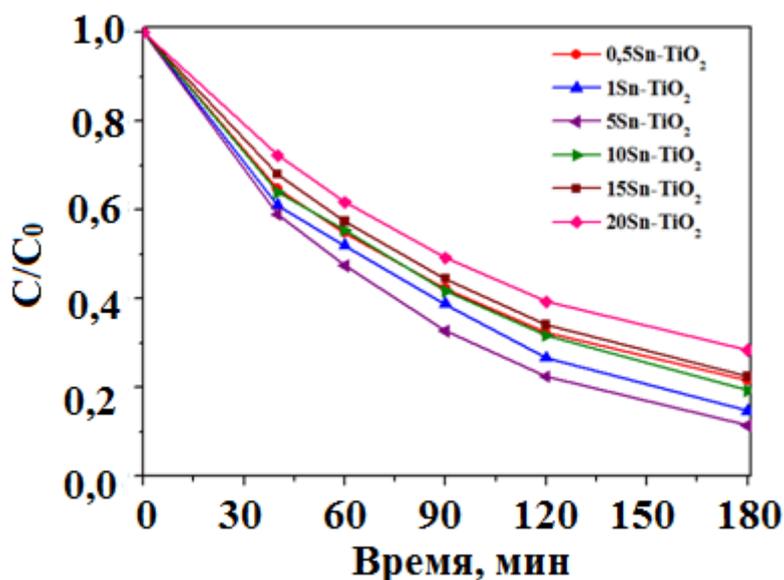


Рисунок 37 – Фотокаталитическая активность материалов Sn-TiO₂ с различным содержанием Sn⁴⁺ при облучении видимым светом

Константа скорости для всех материалов, прокаленных при 600 °С, была рассчитана и приведена в таблице 7, фотодеградация МС на материалах на основе диоксида титана, допированного оловом, характеризуется ярко выраженным экстремумом для материала 5Sn-TiO₂-600, что хорошо

согласуется с результатами других исследователей [177-179], где показано, что концентрация вводимой добавки олова 5 % является оптимальной.

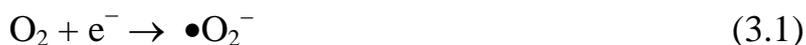
Таблица 7 – Константы скорости реакции деградации МС на различных катализаторах при облучении УФ и видимым светом

Катализатор	Константа скорости k , мин ⁻¹	
	УФ	Видимый свет
P25	0,057	-
0,5Sn-TiO ₂ -600	0,1205	0,0086
1Sn-TiO ₂ -600	0,1413	0,0108
3Sn-TiO ₂ -600	0,1511	0,0119
5Sn-TiO₂-600	0,1629	0,0123
10Sn-TiO ₂ -600	0,1156	0,0094
15Sn-TiO ₂ -600	0,1074	0,0086
20Sn-TiO ₂ -600	0,0992	0,0074

Таким образом, материалы на основе диоксида титана, допированные различным количеством олова, проявляли лучшую фотокаталитическую активность при облучении УФ светом, чем чистый TiO₂. Ионный радиус Ti⁴⁺ (0,68 Å) несколько меньше, чем ионный радиус Sn⁴⁺ (0,71 Å), следовательно, ожидается, что ионы Sn⁴⁺ заменят некоторые ионы Ti⁴⁺ в решетке диоксида титана. Эта разница в размерах приводит к искажению структуры решетки анатаза, что приводит к появлению дополнительных каталитических центров на поверхности материала и увеличению ФКА по сравнению с чистым TiO₂.

Механизм образования активных частиц при облучении УФ или видимым светом может быть представлен следующим образом [180-181]. При облучении УФ или видимым светом электроны в валентной зоне (ВЗ) TiO₂ возбуждались до его зоны проводимости (ЗП), в то время как дырка остается в ВЗ, и из-за того, что уровень Ферми TiO₂ выше, чем у SnO₂, электроны в ЗП TiO₂ были вытеснены в ЗП SnO₂. И наоборот,

фотогенерированная дырка может перемещаться из ВЗ SnO₂ в ВЗ TiO₂ [180]. Это показало, что в этом процессе электроны и дырки были эффективно разделены на границах раздела SnO₂/TiO₂, в результате чего многие заряды могли участвовать в реакции обесцвечивания и повышать квантовую эффективность. Электроны в конечном итоге локализовали зону проводимости SnO₂, восстановив O₂ до радикала •O₂⁻ (3.1), дырка реагирует с гидроксильной группой с образованием •ОН (3.2), которые ответственны за обесцвечивание МС:



Таким образом, на основании этих данных может быть предложен вывод о том, что катализатор на основе двух полупроводников с разными уровнями энергии может облегчить перенос электронов, снизить вероятность рекомбинации и увеличить время жизни носителей заряда в результате увеличения ФКА для образцов Sn-TiO₂.

3.4. Порошковые наноматериалы Zn-TiO₂

3.4.1. Влияние условий синтеза на состав материалов и размер частиц

ТГА-ДСК анализ был проведен для материала 10Zn-TiO₂ (рис. 38). Показано, что общая потеря массы составляет 10%, причем после 460 °С масса вещества стабилизируется. Эндотермический пик в районе 100 °С обусловлен поглощением энергии, необходимой для испарения воды. Дальнейший размытый экзотермический эффект может быть отнесен к формированию нанокристаллитов диоксида титана. Небольшой экзотермический пик на кривой ДСК (550 °С) соответствует формированию фазы анатаза, что подтверждается РФА полученных при 600 °С материалов. Размытый пик в районе 710 °С на фоне неизменной массы образца может

быть отнесен к формированию фазы рутила. Это также подтверждается данными РФА (рис. 40).

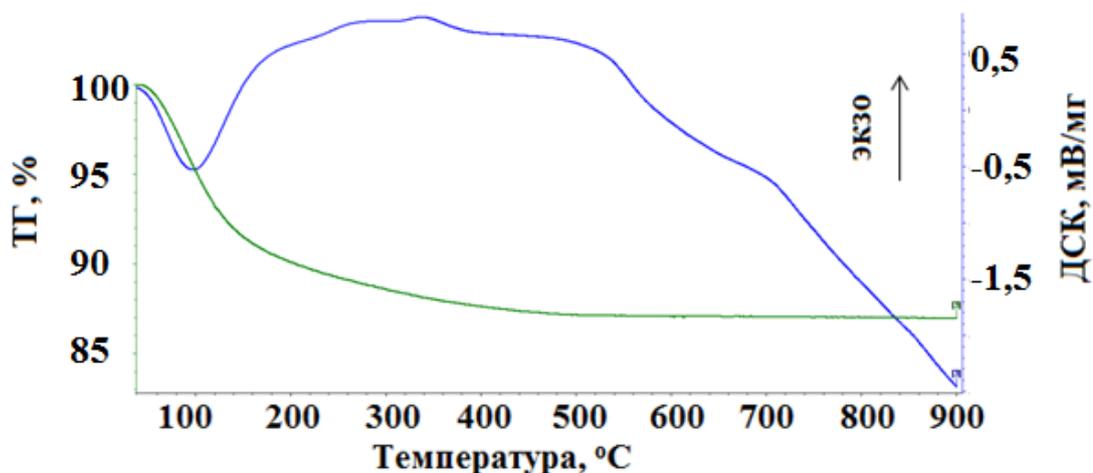


Рисунок 38 –ТГА-ДСК материала 10Zn-TiO₂

Золь-гель методом были синтезированы материалы, содержащие 0,1, 0,5, 1, 5 и 10 мол. % Zn²⁺, и прокалены при различных температурах. Для материалов, прокаленных при 500-600 °С, вне зависимости от состава характерна структура анатаза (рис. 39, 40, табл. 8), при 700 °С наблюдается смесь фаз с преобладающим содержанием анатаза [182-183], при 800-900 °С характерна структура рутила.

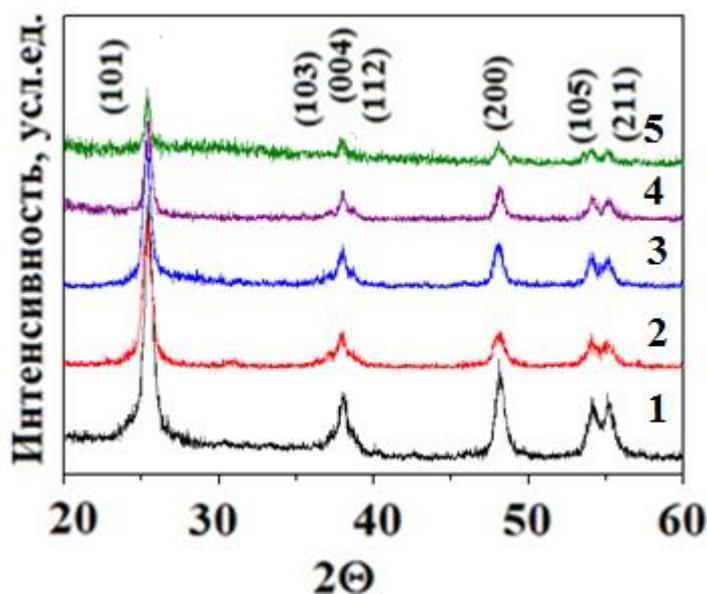


Рисунок 39 – Рентгенограммы материалов 0,1Zn-TiO₂ (1), 0,5Zn-TiO₂ (2), 1Zn-TiO₂ (3), 5Zn-TiO₂ (4), 10Zn-TiO₂ (5), прокаленных при 600 °С

Как и для материалов, содержащих в качестве добавки Sn^{4+} , при повышении температуры прокаливания так же, как и при увеличении вводимой добавки, наблюдается увеличение размеров кристаллитов. Данное обстоятельство приводит к уменьшению удельной поверхности материалов, что ухудшает фотокаталитическую активность, поэтому для исследования ФКА были выбраны материалы, прокаленные при $600\text{ }^\circ\text{C}$.

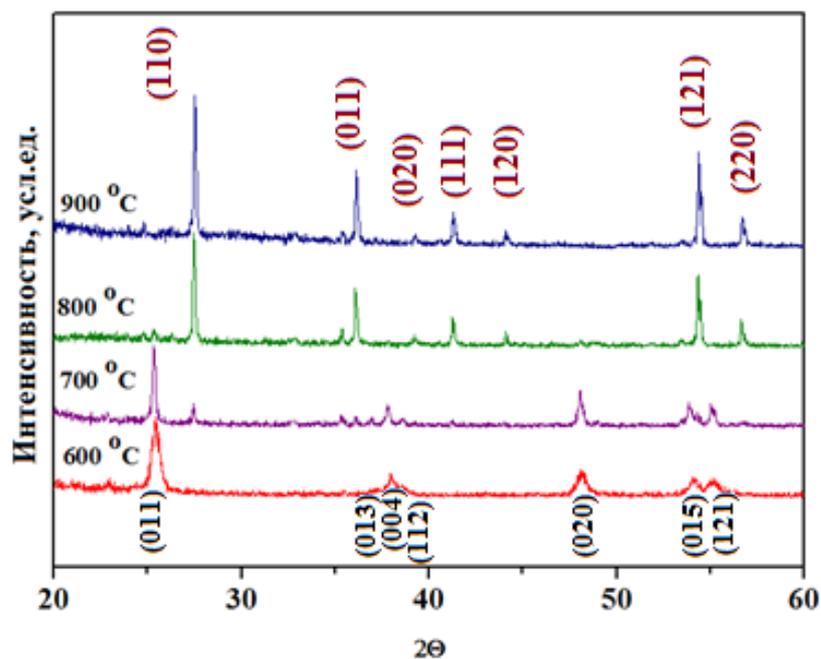


Рисунок 40 – Рентгенограммы 5Zn-TiO_2 , прокаленного при различных температурах, черным показаны пики анатаза, коричневым – рутила

Как видно из рисунка 40, уже при $700\text{ }^\circ\text{C}$ материал представляет собой смесь анатаза и рутила, а при $800\text{ }^\circ\text{C}$ в материалах преобладает рутильная модификация. Это позволяет сделать вывод о негативном влиянии большого количества вводимых ионов Zn^{2+} на термическую стабилизацию анатазной модификации. Также стоит отметить, что при высоких концентрациях вводимых добавок (более 5 %) можно наблюдать небольшое смещение пиков, что позволяет судить о вхождении ионов цинка в структуру диоксида титана.

Таблица 8 – Условия синтеза, фазовый состав и размеры ОКР для синтезированных материалов по данным РФА.

Температура прокаливания, °С	Материалы после прокаливания	Структура	Размер, нм
500	0,1Zn-TiO ₂ -500	A	12
600	0,1Zn-TiO ₂ -600	A	15
700	0,1Zn-TiO ₂ -700	A	21
800	0,1Zn-TiO ₂ -800	A	23
900	0,1Zn-TiO ₂ -900	R	27
500	0,5Zn-TiO ₂ -500	A	14
600	0,5Zn-TiO ₂ -600	A	16
700	0,5Zn-TiO ₂ -700	A	21
800	0,5Zn-TiO ₂ -800	A	23
900	0,5Zn-TiO ₂ -900	R	28
500	1Zn-TiO ₂ -500	A	14
600	1Zn-TiO ₂ -600	A	18
700	1Zn-TiO ₂ -700	A	23
800	1Zn-TiO ₂ -800	A	24
900	1Zn-TiO ₂ -900	R	29
500	5Zn-TiO ₂ -500	A	18
600	5Zn-TiO ₂ -600	A	20
700	5Zn-TiO ₂ -700	A+R	25
800	5Zn-TiO ₂ -800	R	29
900	5Zn-TiO ₂ -900	R	37
500	10Zn-TiO ₂ -500	A	20
600	10Zn-TiO ₂ -600	A	21
700	10Zn-TiO ₂ -700	A+R	26
800	10Zn-TiO ₂ -800	R	32
900	10Zn-TiO ₂ -900	R	39

На рисунке 41 представлены результаты ПЭМ для материалов, обладающих наилучшей фотокаталитической активностью – 0,1Zn-TiO₂-600

и $0,5\text{Zn-TiO}_2-600$. Показано, что синтезированные порошковые материалы наноразмерны, сферические частицы склонны к агломерации. Анализ распределения размеров частиц показал, что для материала $0,1\text{Zn-TiO}_2-600$ большая часть частиц находится в диапазоне 14-16 нм, а для материала $0,5\text{Zn-TiO}_2-600$ – 16-19 нм, что совпадает с данными, полученными расчетным путем по данным РФА.

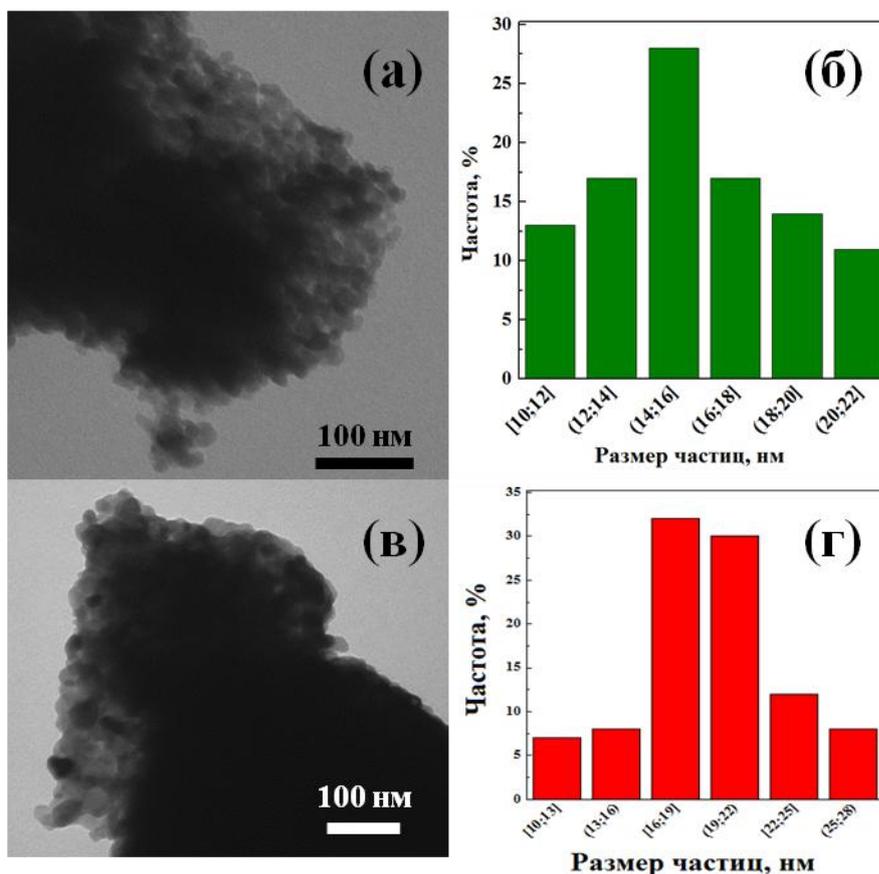


Рисунок 41 – Результаты просвечивающей электронной микроскопии (а, в) и результаты статистического распределения размеров частиц (б, г) для материалов $0,1\text{Zn-TiO}_2-600$ (а, б) и $0,5\text{Zn-TiO}_2-600$ (в, г)

Таким образом, на свойства синтезированных материалов (размер частиц, фазовый состав и ФКА) значительное влияние оказывают как концентрации вводимых добавок, так и температуры прокаливания. Стоит отметить, что при введении небольших количеств добавок (до 5 мол. %) размер частиц и фазовый состав изменяются несильно, тогда как при увеличении концентрации добавок от 5 до 10 мол. % эти изменения становятся значительными.

3.4.2. Определение кислотно-основных свойств поверхности

Для материалов $0,5\text{Zn-TiO}_2-600$, 1Zn-TiO_2-600 и 10Zn-TiO_2-600 были оценены кислотно-основные свойства поверхности с использованием различных индикаторов, pK_a которых охватывает диапазон от 0,3 до 14 (рис. 42). Количественная оценка концентрации активных центров адсорбции приведена на рисунке 43.

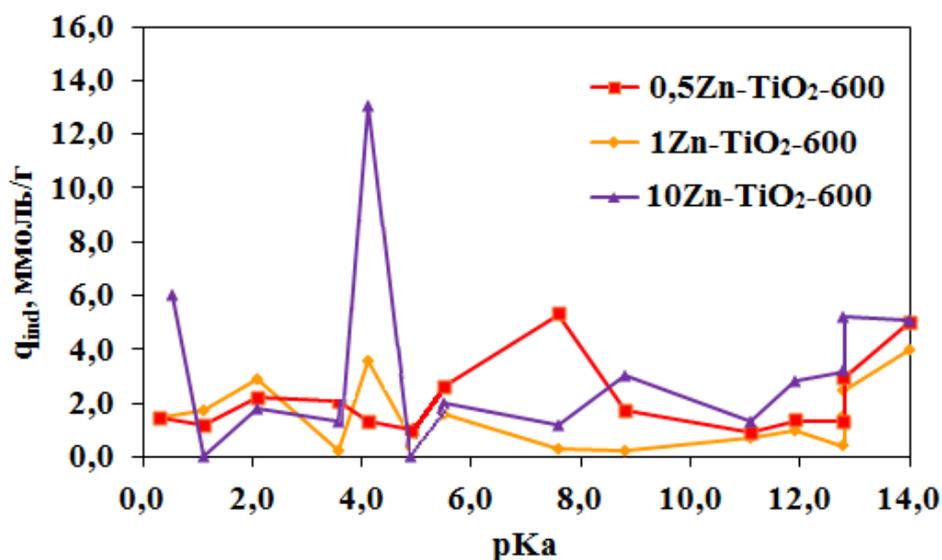


Рисунок 42 – Кислотно-основные свойства материалов $0,5\text{Zn-TiO}_2-600$, 1Zn-TiO_2-600 и 10Zn-TiO_2-600

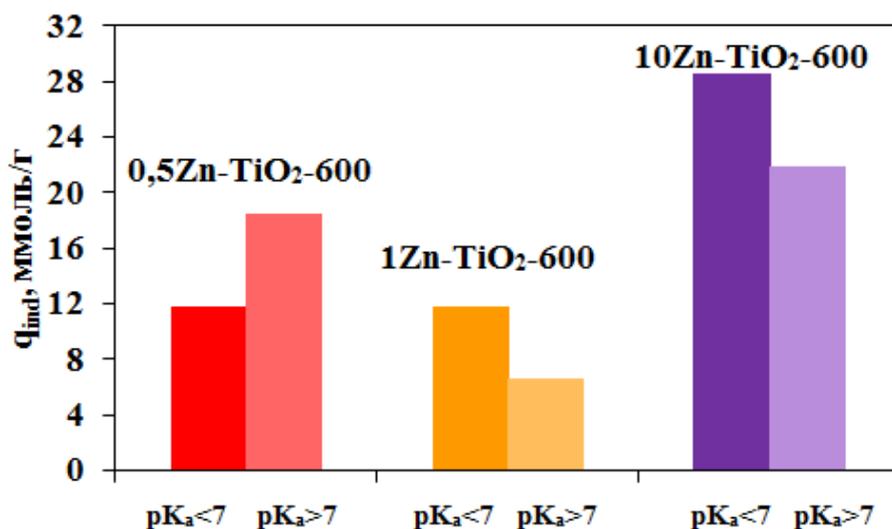


Рисунок 43 – Распределение количества активных центров при различных pK_a для материалов $0,5\text{Zn-TiO}_2-600$, 1Zn-TiO_2-600 и 10Zn-TiO_2-600

Показано, что для материалов 1Zn-TiO_2-600 и 10Zn-TiO_2-600 пиковые значения отмечены на pK_a равных 5, т.е. для этих материалов отмечается

наличие кислотных центров, что также показано на рисунке 43. Это может косвенно объяснять низкую ФКА для этих материалов (недостаточное количество центров для сорбции катионного красителя). Для материала $0,5\text{Zn-TiO}_2-600$ характерно большее количество основных центров (рис. 43).

Таким образом, может быть сделан вывод о влиянии добавки цинка на количество основных центров, поверхность становится более «основной», что так же, как и в случае Sn-TiO_2 материалов, обуславливает выбор модельного загрязнителя катионного типа.

3.4.3. Фотокаталитическая активность при облучении УФ-излучением

Изучение ФКА синтезированных при $600\text{ }^\circ\text{C}$ материалов показало, что вне зависимости от состава, по сравнению с коммерческим фотокатализатором, Zn-TiO_2 порошки являются более активными (рис. 44).

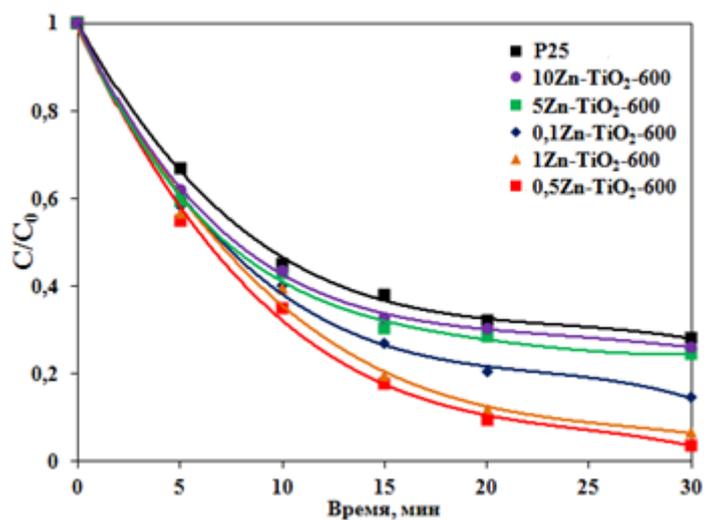


Рисунок 44 – ФКА материалов Zn-TiO_2 , прокаленных при $600\text{ }^\circ\text{C}$ при облучении УФ светом

ФКА материалов, содержащих до 0,5 % добавки, близка, однако лучшая показана для $0,5\text{Zn-TiO}_2-600$, что в целом совпадает с тенденцией, показанной на материалах Sn-TiO_2 : за 25 мин облучения УФ светом удается достичь практически полного разложения МС при использовании материалов, содержащих 3 и 5 % ионов олова [184-185]. За то же время использования материалов, допированных ионами цинка, удается достичь

деградации МС на 90%. В случае использования высоких концентраций катионов ФКА значительно ухудшается, близка к ФКА коммерческого фотокатализатора, что позволяет делать вывод об оптимальной концентрации вводимой добавки Zn^{2+} до 1%.

3.4.4. Фотокаталитическая активность при облучении видимым светом

При облучении излучением видимой области спектра показанная ранее тенденция при облучении УФ-светом сохраняется: наилучшая ФКА показана для материала $0,1Zn-TiO_2-600$ (рис. 45). Для материалов $5Zn-TiO_2$ и $10Zn-TiO_2$ после часа облучения практически не наблюдается изменения фотокаталитической активности, поэтому более долгое исследование проводилось только для материалов, содержащих до 0,1-1 мол. % добавки. При сравнении со $Sn-TiO_2$ материалами, стоит отметить, что $5Sn-TiO_2-600$ разрушал более 80% МС за 3 часа, тогда как для достижения того же значения при использовании материалов $0,1Zn-TiO_2$ необходимо 5 часов. Данное обстоятельство также позволяет делать вывод о преимуществе допирования оловом (4+), по сравнению с цинком (2+).

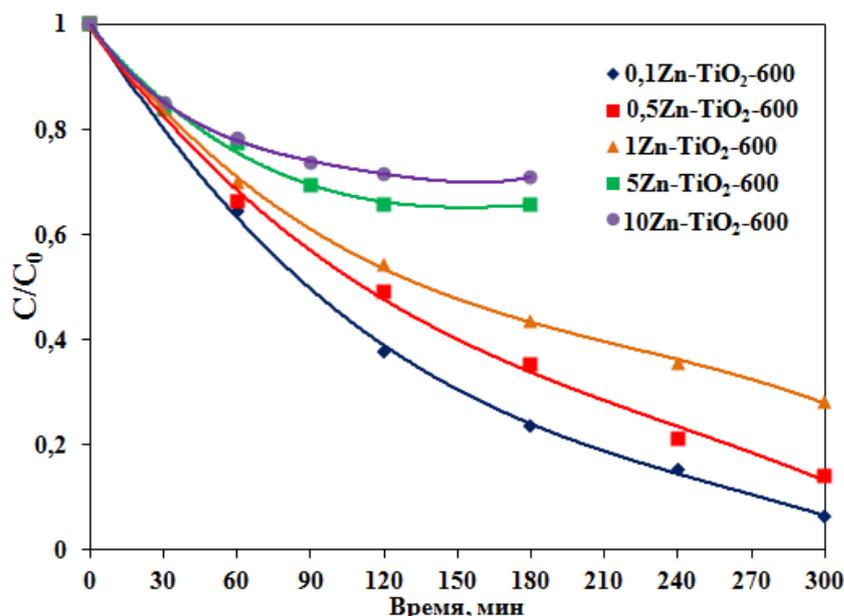


Рисунок 45 – ФКА материалов $Zn-TiO_2$, прокаленных при $600\text{ }^{\circ}C$ при облучении видимым светом

Расчитанные константы скорости синтезированных материалов представлены в таблице 9. Материал 0,5Zn-TiO₂-600 обладает наибольшей константой в УФ области, что совпадает с показанными выше высокими фотокаталитическими свойствами. Разница между константами скоростей для материала 0,5Zn-TiO₂-600 и 1Zn-TiO₂-600 при облучении УФ светом составляет всего 9 %, что позволяет судить о преимуществе влияния небольшого количества ионов Zn²⁺ на ФКА Zn-TiO₂ материалов. В видимой области спектра наибольшая константа скорости характерна для материала 0,1Zn-TiO₂-600, разница с материалом 0,5Zn-TiO₂-600 составляет 27 %, что примерно совпадает с разницей в УФ области для этих же материалов (34 %).

Таблица 9 – Константы скорости реакции деградации МС на различных катализаторах при облучении УФ и видимым светом.

Катализатор	Константа скорости k, мин ⁻¹	
	УФ	Видимый свет
P25	0,045	-
0,1Zn-TiO ₂ -600	0,063	0,0089
0,5Zn-TiO₂-600	0,095	0,0065
1Zn-TiO ₂ -600	0,087	0,0044
5Zn-TiO ₂ -600	0,050	0,0023
10Zn-TiO ₂ -600	0,047	0,0018

Как под действием УФ, так и видимого света, достаточно близки и невысоки значения констант скоростей для материалов 5Zn-TiO₂-600 и 10Zn-TiO₂-600, что подтверждает показанную ранее тенденцию о негативном влиянии большого количества добавки на фотокаталитические свойства наноматериалов.

3.5. Порошковые наноматериалы Zn-F-TiO₂

3.5.1. Влияние условий синтеза на состав материалов и размер частиц

ТГА-ДСК проведен для наноматериала 2Zn-4F-TiO₂ (рис. 46). Показано, что общая потеря массы составляет 16 %, причем после 440 °С масса вещества практически стабилизируется. Эндотермический пик в районе 110 °С обусловлен поглощением энергии, необходимой для испарения воды. Дальнейший размытый экзотермический эффект может быть отнесен к формированию нанокристаллитов TiO₂. Небольшие экзотермические пики на кривой ДСК (350 и 410 °С) соответствует формированию фазы анатаза, что подтверждается РФА полученных при 600 °С материалов.

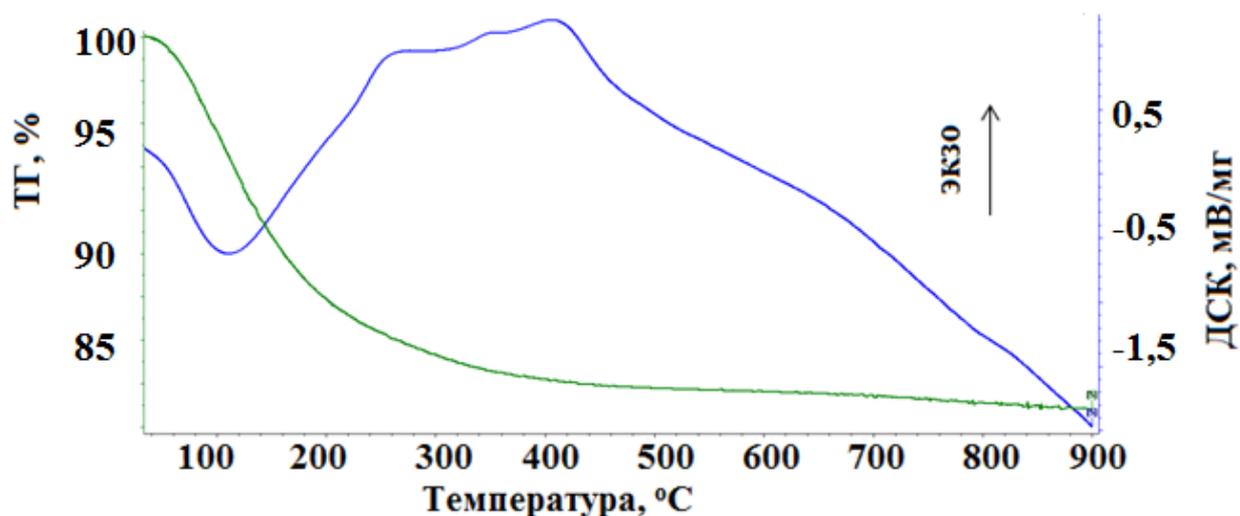


Рисунок 46 – ДСК-ТГА для материала 2Zn-4F-TiO₂

В ходе синтеза золь-гель методом [186] были получены материалы, с различным соотношением модифицирующих добавок. Цифра перед Zn или F соответствует мол. % данного модификатора. Например, материал 0,1Zn-0,1F-TiO₂ содержит 0,1 мол. % Zn²⁺ и 0,1 мол. % F⁻.

Все синтезированные материалы были прокалены в муфельной печи в течение двух часов в интервале температур 500-900 °С. Согласно данным рентгенофазового анализа, вне зависимости от состава материала, до 800 °С характерна структура анатаза, при 900 °С – рутила (рис. 47). При этом

степень окристаллизованности синтезированных материалов закономерно увеличивается с увеличением температуры прокаливания.

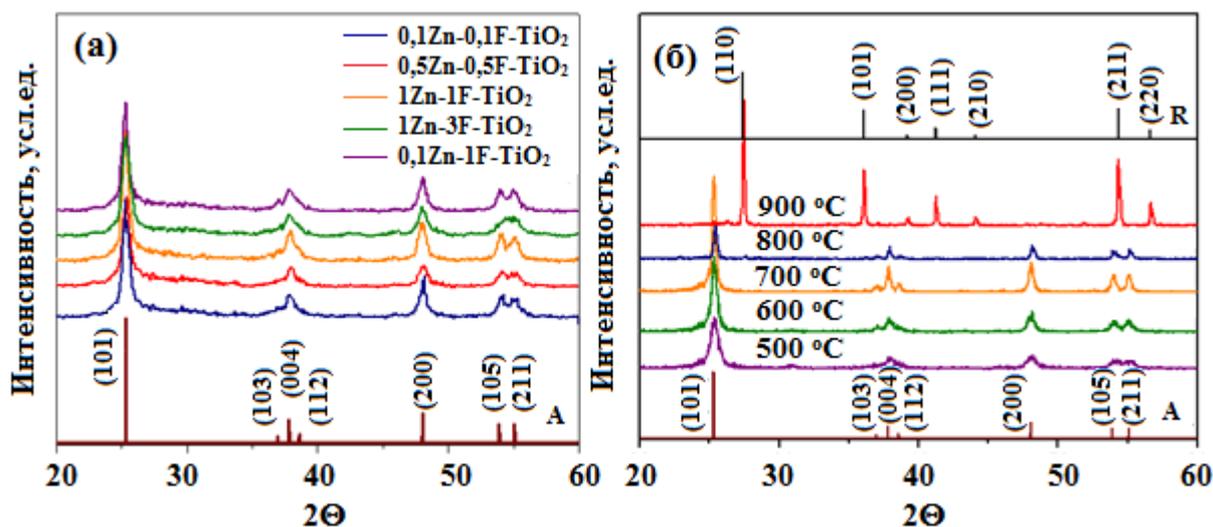


Рисунок 47 – Рентгенограммы материалов Zn-F-TiO₂, прокаленных при 500 °С (а) и материала 0,5Zn-0,5F-TiO₂, прокаленного при различных температурах (б), А – анатаз, R – рутил

По данным рентгенограммам были оценены средние размеры кристаллитов по областям когерентного рассеяния в соответствии с формулой Шеррера по наиболее интенсивным пикам анатаза – (101), (200). Данные представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Условия синтеза, фазовый состав и размеры ОКР для синтезированных материалов по данным РФА.

Температура прокаливания, °С	Материалы после прокаливания	Структура	Размер, нм
500	0,1Zn-0,1F-TiO ₂ -500	A	14
600	0,1Zn-0,1F-TiO ₂ -600	A	18
700	0,1Zn-0,1F-TiO ₂ -700	A	27
800	0,1Zn-0,1F-TiO ₂ -800	A	39
900	0,1Zn-0,1F-TiO ₂ -900	R	-
500	0,5Zn-0,5F-TiO ₂ -500	A	14
600	0,5Zn-0,5F-TiO ₂ -600	A	21
700	0,5Zn-0,5F-TiO ₂ -700	A	24
800	0,5Zn-0,5F-TiO ₂ -800	A	29
900	0,5Zn-0,5F-TiO ₂ -900	R	-

Продолжение таблицы 10.

Температура прокаливания, °С	Материалы после прокаливания	Структура	Размер, нм
500	1Zn-1F-TiO ₂ -500	A	16
600	1Zn-1F-TiO ₂ -600	A	21
700	1Zn-1F-TiO ₂ -700	A	30
800	1Zn-1F-TiO ₂ -800	A+R	41
900	1Zn-1F-TiO ₂ -900	R	-
500	1Zn-3F-TiO ₂ -500	A	12
600	1Zn-3F-TiO ₂ -600	A	19
700	1Zn-3F-TiO ₂ -700	A	34
800	1Zn-3F-TiO ₂ -800	A	39
900	1Zn-3F-TiO ₂ -900	R	-
500	0,1Zn-1F-TiO ₂ -500	A	19
600	0,1Zn-1F-TiO ₂ -600	A	22
700	0,1Zn-1F-TiO ₂ -700	A	34
800	0,1Zn-1F-TiO ₂ -800	A	42
900	0,1Zn-1F-TiO ₂ -900	R	-
500	2Zn-1F-TiO ₂ -500	A	18
600	2Zn-1F-TiO ₂ -600	A	24
700	2Zn-1F-TiO ₂ -700	A	28
800	2Zn-1F-TiO ₂ -800	A+R	41
900	2Zn-1F-TiO ₂ -900	R	-
500	2Zn-1F-TiO ₂ -500	A	19
600	2Zn-4F-TiO ₂ -600	A	29
700	2Zn-4F-TiO ₂ -700	A	35
800	2Zn-4F-TiO ₂ -800	A+R	42
900	2Zn-4F-TiO ₂ -900	R	-
600	0,1Zn-TiO ₂ -600	A	15
	0,5Zn-TiO ₂ -600	A	18
	1Zn-TiO ₂ -600	A	19
	1F-TiO ₂ -600	A	25
	3F-TiO ₂ -600	A	28

Синтезированные материалы являются наноразмерными, размер частиц составляет от 14 до 42 нм в зависимости от условий синтеза. Из представленных данных (табл. 10) видно, что с повышением температуры прокаливания размеры кристаллитов увеличиваются, что может быть связано с уменьшением аморфной и увеличением кристаллической составляющей анатазной модификации.

Кроме того, может быть выявлена закономерность изменения размеров кристаллитов в зависимости от концентрации вводимых добавок. Поскольку ионный радиус цинка несколько больше, чем ионный радиус титана (0,74 и 0,605 Å, соответственно), введение бóльших количеств модифицирующих добавок должно приводить к увеличению кристаллической решетки (табл.11). Для кислорода и фтора характерна обратная закономерность: ионные радиусы составляют 1,36 и 1,16 Å, соответственно. Таким образом, введение небольших количеств модифицирующих агентов приводит к небольшому уменьшению параметров решетки.

Таблица 11 – Параметры и объем решетки для Zn-F-TiO₂ материалов, прокаленных при 500 °С.

Образец материала	a, Å	c, Å	V, Å ³	μ
0,1Zn-0,1F-TiO ₂	3,781	9,483	135,6	2,508
0,5Zn-0,5F-TiO ₂	3,779	9,472	135,3	2,506
0,1Zn-1F-TiO ₂	3,780	9,481	135,5	2,508
1Zn-3F-TiO ₂	3,787	9,474	135,9	2,502
2Zn-4F-TiO ₂	3,791	9,498	136,5	2,505
Анатаз	3,786	9,495	136,1	2,508

Поскольку отличие радиусов фтора и кислорода существенно меньше, чем цинка и титана, то при введении больших концентраций ионов цинка происходит увеличение размеров кристаллитов, что позволяет сделать вывод о пропорциональной зависимости между параметрами кристаллической решетки и концентрацией вводимых катионных добавок.

Элементный состав полученных материалов был изучен методом EDX спектроскопии. На рисунке 48 представлен спектр для материала $2\text{Zn-4F-TiO}_2\text{-600}$. Результаты, полученные при проведении анализа, свидетельствуют о получении воспроизводимых результатов изучаемым методом синтеза. Состав материала $2\text{Zn-4F-TiO}_2\text{-600}$ по данным EDX анализа составляет 61,2 ат. % O, 34,4 ат. % Ti, 1,5 ат. % F, 2,2 ат. % Na, 0,6 ат. % Zn.

При этом меньшая концентрация кислорода в образцах может свидетельствовать о наличии кислородных вакансий на поверхности материала, что является одним из факторов, способствующих повышению фотокаталитической активности [187].

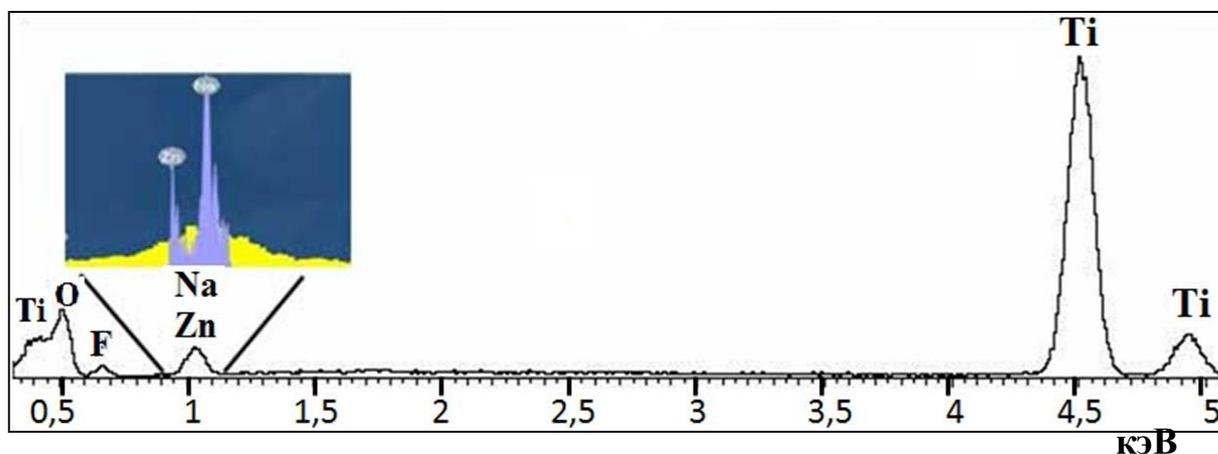


Рисунок 48 – EDX-спектр материала $2\text{Zn-4F-TiO}_2\text{-600}$

Результаты ПЭМ показали, что все синтезированные материалы, содержат наночастицы (рис. 49). Частицы синтезированных наноматериалов имеют небольшую склонность к агрегации, образованные конгломераты имеют размер в несколько сотен нанометров, что приводит к снижению их каталитической активности. Средний размер отдельных частиц составляет около 15-40 нм, в зависимости от условий синтеза, форма частиц близка к сферической. Данные ПЭМ по среднему размеру кристаллитов совпадают со средним размером соответствующих областей когерентного рассеяния, рассчитанным по уравнению Шеррера (табл. 10).

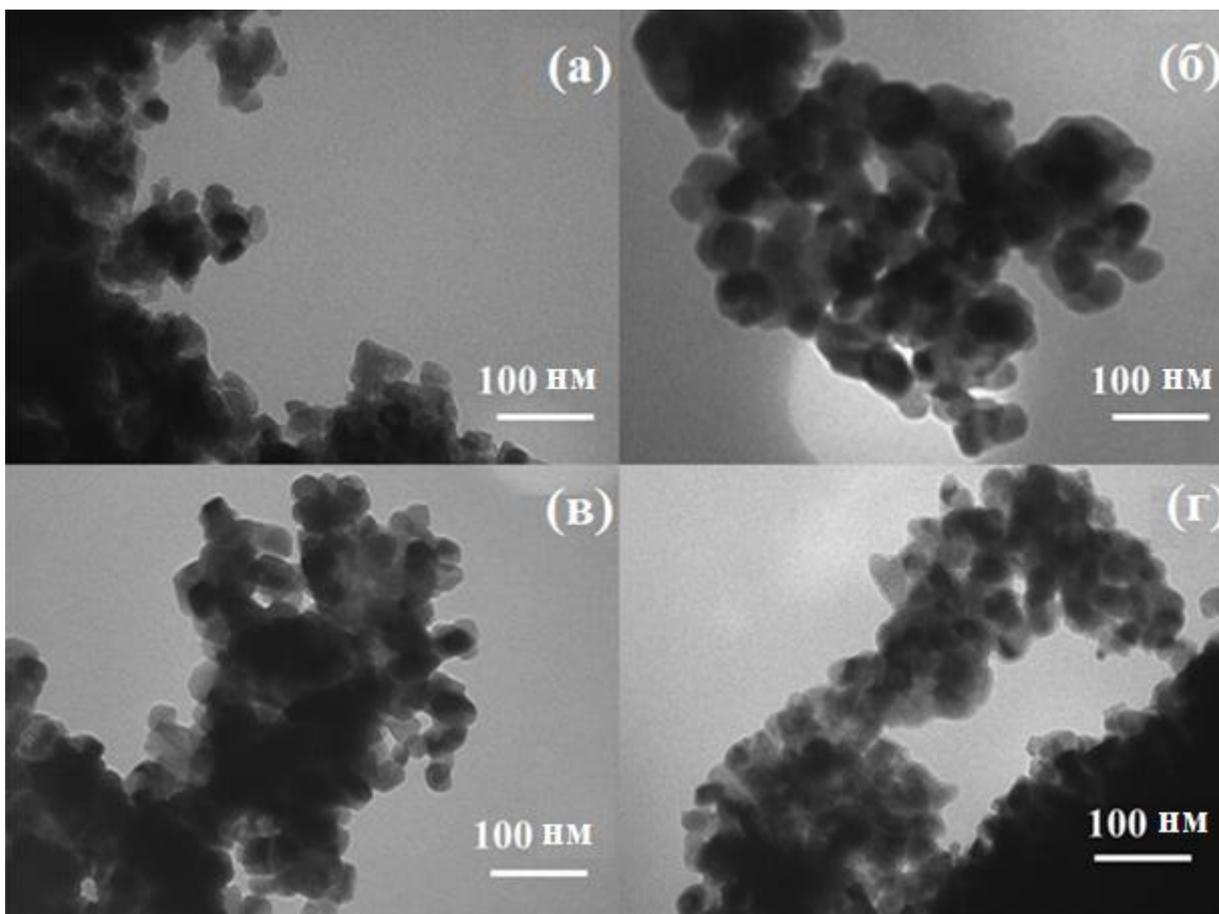


Рисунок 49 – ПЭМ для материалов $0,1\text{Zn}-0,1\text{F}-\text{TiO}_2-600$ (а), $1\text{Zn}-3\text{F}-\text{TiO}_2-700$ (б), $2\text{Zn}-4\text{F}-\text{TiO}_2-600$ (в) и чистого диоксида титана (г)

Среди факторов, влияющих на размер кристаллитов, можно выделить условия синтеза (количество модифицирующих добавок), температуру и время обработки диоксида титана. Например, размер частиц материала $1\text{Zn}-3\text{F}-\text{TiO}_2-700$ (рис. 49б) больше, чем размер частиц $0,1\text{Zn}-0,1\text{F}-\text{TiO}_2-600$ (рис. 49а), при этом материал $1\text{Zn}-3\text{F}-\text{TiO}_2-700$ был прокален при более высокой температуре по сравнению с материалом $0,1\text{Zn}-0,1\text{F}-\text{TiO}_2-600$ (при равном времени температурной обработки). Материал $2\text{Zn}-4\text{F}-\text{TiO}_2-600$ (рис. 49в), допированный наибольшей концентрацией модифицирующих агентов, имеет несколько бóльшие размеры, чем другие материалов, допированные меньшим количеством добавок и чистый диоксидом титана (рис. 49г).

Для некоторых материалов были измерены изотермы адсорбции (рис. 50а). Форма всех изотерм может быть описана как тип IV в соответствии с классификацией [187]. Такая форма типична для мезопористых материалов.

Распределение пор по размерам было рассчитано с помощью теории функционала плотности в соответствии с моделью БЭТ (рис. 50б).

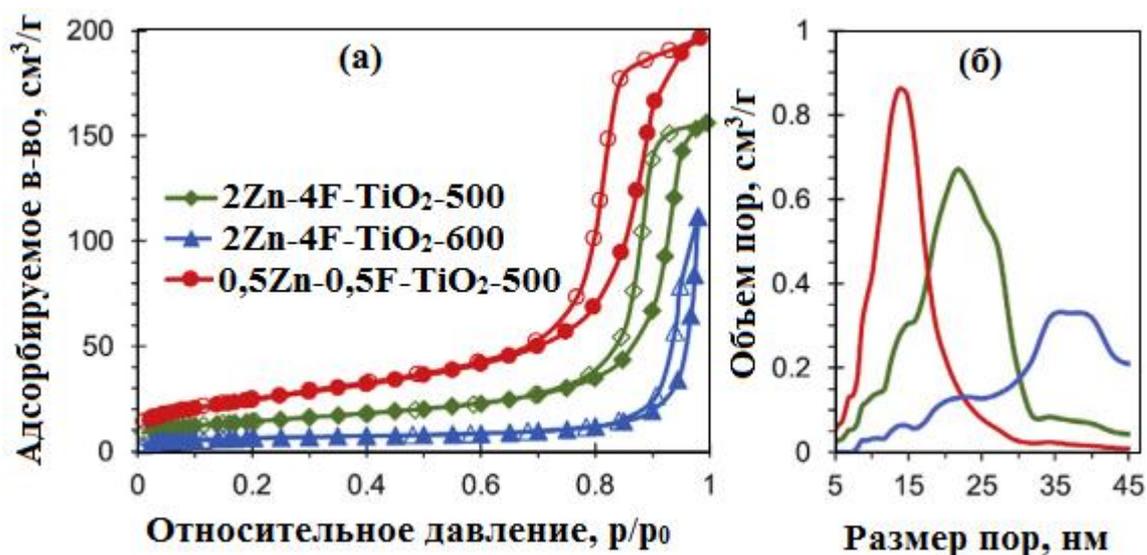


Рисунок 50 – Изотермы адсорбции (а) и распределение пор (б) для материалов 0,5Zn-0,5F-TiO₂-500, 2Zn-4F-TiO₂-500 и 2Zn-4F-TiO₂-600

Во всех образцах наблюдались мезопоры. Удельная поверхность составляет 88, 49 и 23 м²/г для образцов 0,5Zn-0,5F-TiO₂-500, 2Zn-4F-TiO₂-500 и 2Zn-4F-TiO₂-600, соответственно, все изотермы имеют четко выраженную петлю гистерезиса. Тип петли гистерезиса сильно коррелирует с формой мезопор. Все наблюдаемые петли можно было бы описать как тип H1, который ассоциируется с агломератами приблизительно однородных сфер, что хорошо согласуется с данными ПЭМ [187].

3.5.2. Определение кислотно-основных свойств поверхности

Кислотно-основные свойства поверхности оценивали для материалов 0,1Zn-0,1F-TiO₂-700, 2Zn-1F-TiO₂-700 и 0,5Zn-0,5F-TiO₂-500 с целью оценки влияния как температуры прокаливания, так и концентрации вводимой добавки (рис. 51-52). Показано, что для материала 0,1Zn-0,1F-TiO₂-700 наиболее активно выделяются два центра – на значениях рK_a равных 4,1 и 9,9, однако число основных центров превышает число кислотных. Для материалов 2Zn-1F-TiO₂-700 и 0,5Zn-0,5F-TiO₂-500 показано практически

одинаковое распределение, что позволяет говорить о том, что температура прокаливания не влияет на число кислотных или основных центров.

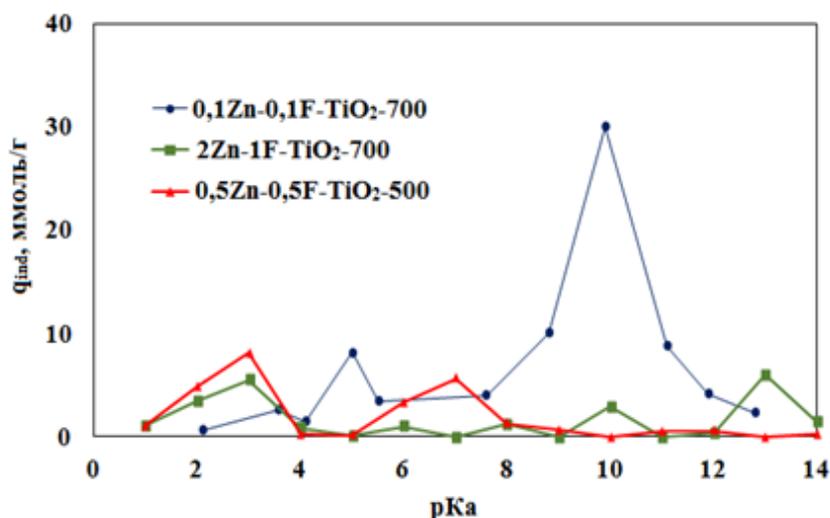


Рисунок 51 – Кислотно-основные свойства материалов 0,1Zn-0,1F-TiO₂-700, 2Zn-1F-TiO₂-700 и 0,5Zn-0,5F-TiO₂-500

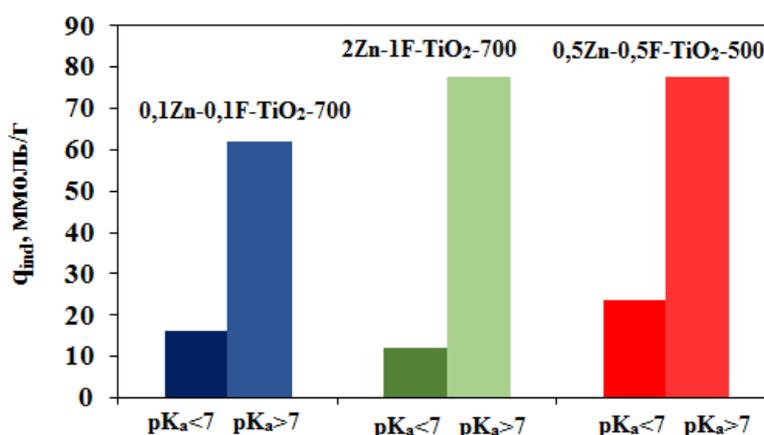


Рисунок 52 – Распределение количества активных центров при разных pK_a для материалов 0,1Zn-0,1F-TiO₂-700, 2Zn-1F-TiO₂-700 и 0,5Zn-0,5F-TiO₂-500

Также стоит отметить, что вне зависимости от состава материала и температуры прокаливания, большинство активных центров лежат в диапазоне, соответствующему области pK_a>7.

3.5.3. Фотокаталитическая активность материалов при облучении УФ-излучением

При исследовании фотокаталитической активности при облучении УФ излучением изучено влияние температуры прокаливания и концентрации

вводимых добавок на ФКА [188]. Установлено, что более высокая степень разрушения МС наблюдается при использовании материалов $0,1\text{Zn}-0,1\text{F}-\text{TiO}_2-600$ и $0,1\text{Zn}-1\text{F}-\text{TiO}_2-600$, прокаленных при 600°C (рис. 53). При более низких температурах прокаливания материалы кристаллизуются недостаточно ($0,1\text{Zn}-0,1\text{F}-\text{TiO}_2-500$ и $0,1\text{Zn}-1\text{F}-\text{TiO}_2-500$), поскольку известно, что аморфная фаза не обладает каталитическими свойствами. С повышением температуры (рис. 53, материалы $0,1\text{Zn}-0,1\text{F}-\text{TiO}_2-700$ и $0,1\text{Zn}-1\text{F}-\text{TiO}_2-700$) происходит рост частиц, следовательно, уменьшается общая площадь поверхности материала, что приводит к снижению его каталитической активности. Из представленных данных следует, что действие фтора незначительно, однако с увеличением содержания фторид-ионов ФКА несколько снижается.

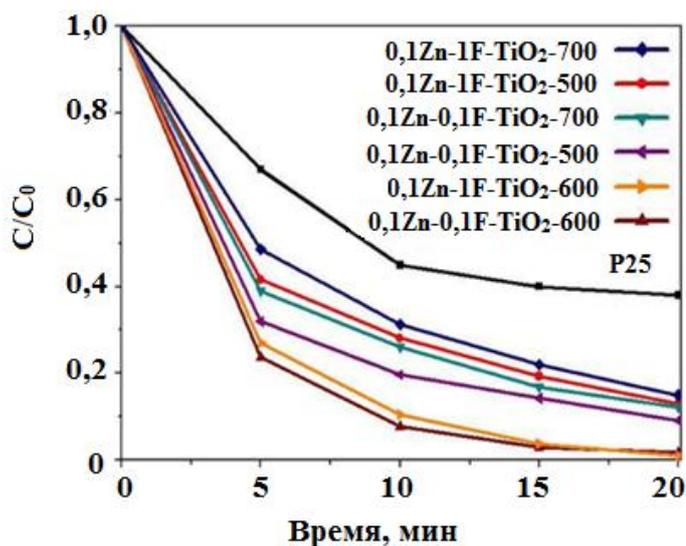


Рисунок 53 – ФКА материалов $0,1\text{Zn}-0,1\text{F}-\text{TiO}_2-500$, $0,1\text{Zn}-1\text{F}-\text{TiO}_2-500$, $0,1\text{Zn}-1\text{F}-\text{TiO}_2-600$, $0,1\text{Zn}-1\text{F}-\text{TiO}_2-600$, $0,1\text{Zn}-0,1\text{F}-\text{TiO}_2-700$, $0,1\text{Zn}-1\text{F}-\text{TiO}_2-700$ и P25 в УФ-области

Степень деградации органического красителя зависит от концентрации катионной добавки. Нами экспериментально получены кривые разложения метиленового синего для материалов $0,1\text{Zn}-1\text{F}-\text{TiO}_2-600$, $1\text{Zn}-1\text{F}-\text{TiO}_2-600$, $2\text{Zn}-1\text{F}-\text{TiO}_2-600$, $1\text{F}-\text{TiO}_2-600$, содержащих соответственно 0,1, 1, 2, 0 мол. % ионов Zn^{2+} (рис. 54). При этом концентрация F^- одинакова (1 мол. %), материалы синтезированы в одинаковых условиях и прокалены при 600°C . Установлено, что оптимальной добавкой Zn^{2+} является 0,1 мол. %,

дальнейшее увеличение концентрации ионов металла приводит к снижению ФКА материала (рис. 54, 55).

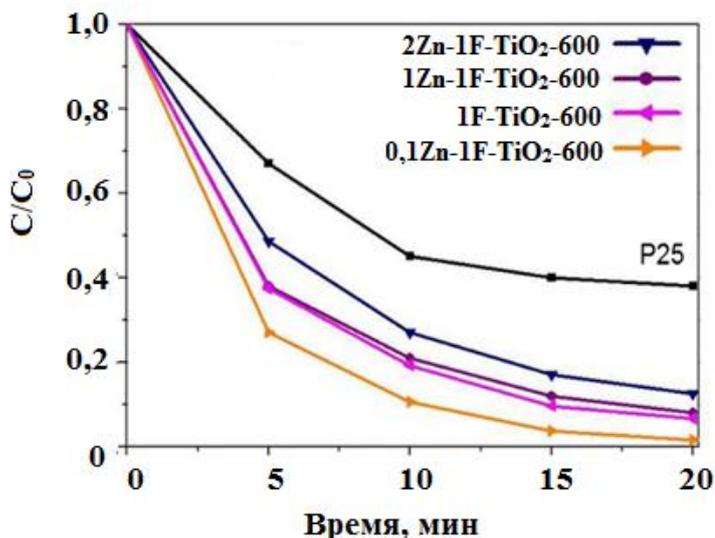


Рисунок 54 – ФКА материалов 0,1Zn-1F-TiO₂-600, 1F-TiO₂-600, 1Zn-1F-TiO₂-600, 2Zn-1F-TiO₂-600 и P25 в УФ-области

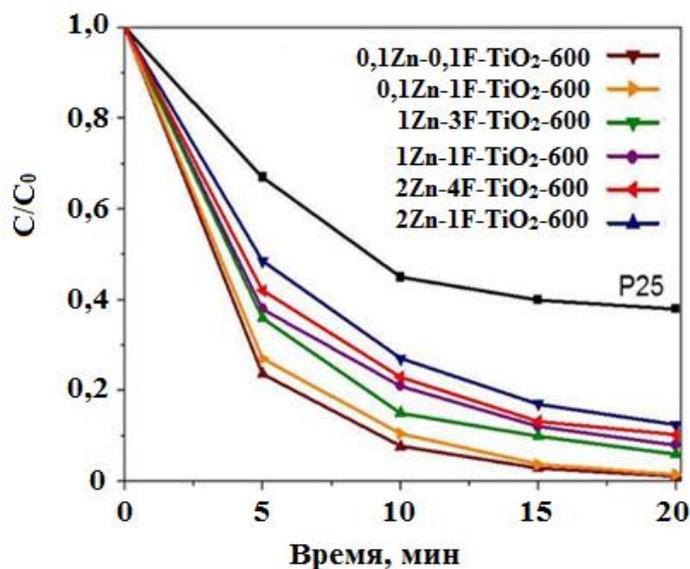


Рисунок 55 – ФКА материалов 0,1Zn-0,1F-TiO₂-600, 0,1Zn-1F-TiO₂-600, 1Zn-3F-TiO₂-600, 1Zn-1F-TiO₂-600, 2Zn-4F-TiO₂-600, 2Zn-1F-TiO₂-600 и коммерческого катализатора P25 в УФ-области

На рисунке 56 представлено сравнение ФКА для материалов, допированных только ионами цинка и фтора, и материалов, совместно допированных Zn²⁺ и F⁻. В качестве материалов сравнения были выбраны материалы, обладающие наиболее активными фотокаталитическими свойствами: 0,1Zn-TiO₂-600 и 1F-TiO₂-600. По сравнению с материалами, допированными только ионами цинка, совместно

допированные материалы проявляют лучшую ФКА при активации УФ-излучением. При этом для материалов, содержащих только ионы фтора, ФКА близка к ФКА совместно допированных материалов.

Вне зависимости от концентрации вводимых добавок и температуры прокаливания все полученные материалы проявляли более высокие фотокаталитические свойства, чем коммерческий фотокатализатор P25, и могут быть рекомендованы для дальнейшего исследования и применения. Наилучшей ФКА обладает материал 0,1Zn-1F-TiO₂-600, содержащий небольшое количество Zn²⁺, а введение количеств катионных добавок более 2 % приводит к снижению фотокаталитической активности (материал 2Zn-1F-TiO₂-600).

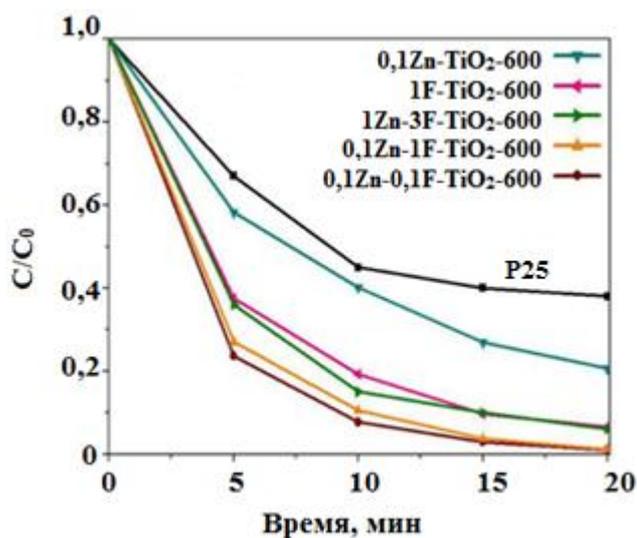


Рисунок 56 – ФКА материалов 0,1Zn-0,1F-TiO₂-600, 0,1Zn-1F-TiO₂-600, 1Zn-3F-TiO₂-600, 1F-TiO₂-600, 0,1Zn-TiO₂-600 и P25 в УФ-области.

Таким образом, установлено, что материалы, допированные бóльшим количеством ионов фтора по сравнению с ионами цинка, проявляют лучшую ФКА, причём оптимальная концентрации ионов цинка составляет менее 1 %. Наилучшей ФКА обладают материалы с малым содержанием добавок (0,1 мол % Zn²⁺ и 1 мол % F⁻).

3.5.4. Фотокаталитическая активность при облучении видимым светом

Показанная при облучении УФ-светом тенденция сохранилась и при облучении видимым светом, т.е. наибольшую фотокаталитическую

активность проявляет материал $0,1\text{Zn}-0,1\text{F}-\text{TiO}_2-600$ с наименьшим содержанием модифицирующих добавок (рис. 57а).

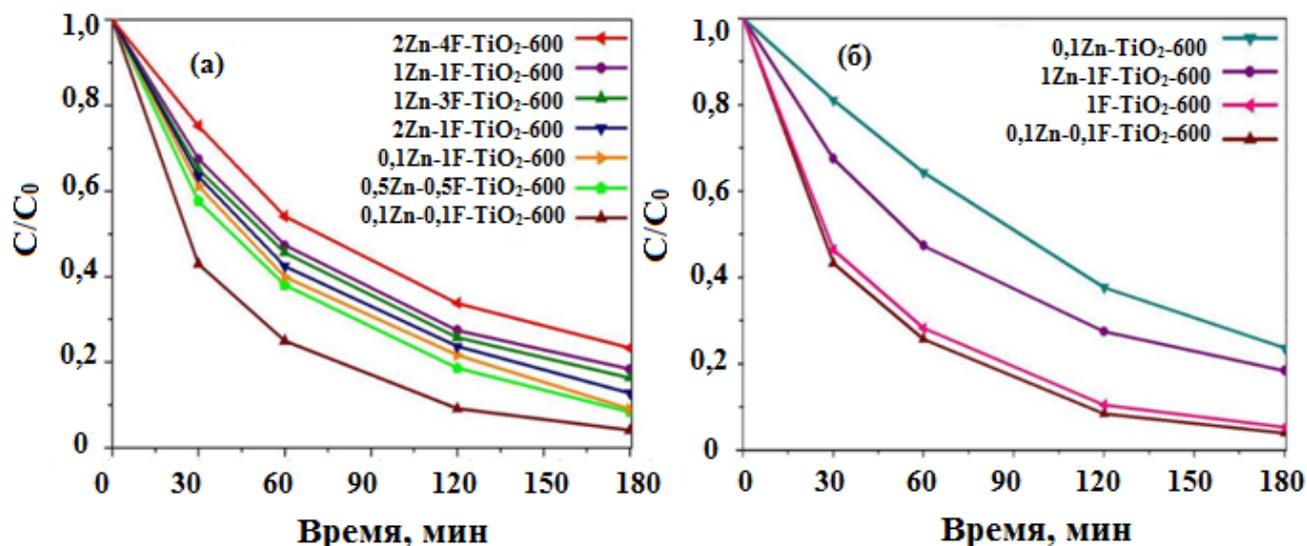


Рисунок 57 – ФКА содопированных материалов (а) и материалов $0,1\text{Zn}-\text{TiO}_2-600$, $1\text{Zn}-1\text{F}-\text{TiO}_2-600$, $1\text{F}-\text{TiO}_2-600$, $0,1\text{Zn}-0,1\text{F}-\text{TiO}_2-600$ (б)

По сравнению с материалами, допированными только ионами цинка или фтора (рис. 57б), совместно допированные материалы проявляют лучшую ФКА (для сравнения также использовались материалы, проявляющие наибольшую фотокаталитическую активность в видимом диапазоне). По сравнению с материалами, допированными только ионами цинка, совместно допированные материалы проявляют значительно лучшую ФКА, при этом ФКА совместно допированных материалов близка к ФКА материалов, допированных только ионами фтора. Последний факт может свидетельствовать о преимуществах анионного и совместного катион-анионного допирования перед катионным [189]. Высокая активность материалов с наименьшим количеством модифицирующих агентов в видимом диапазоне позволяет рекомендовать полученные материалы для использования в качестве фотокатализаторов. Для всех материалов была рассчитана константа скорости и результаты приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Константы скорости реакции деградации МС на различных катализаторах при облучении УФ и видимым светом

Катализатор	Константа скорости k , мин ⁻¹	
	УФ	Видимый свет
P25	0,057	-
0,1Zn-0,1F-TiO₂-600	0,237	0,019
0,5Zn-0,5F-TiO ₂ -600	0,126	0,014
1Zn-1F-TiO ₂ -600	0,137	0,010
1Zn-3F-TiO ₂ -600	0,153	0,011
0,1Zn-1F-TiO ₂ -600	0,208	0,013
2Zn-1F-TiO ₂ -600	0,104	0,012
2Zn-4F-TiO ₂ -600	0,113	0,009
0,1Zn-TiO ₂ -600	0,084	0,008
0,1F-TiO ₂ -600	0,148	0,018

Для материала 0,1Zn-0,1F-TiO₂-600 значение константы скорости при облучении УФ светом составило 0,2375 мин⁻¹, что примерно в 4 раза больше, чем для коммерческого фотокатализатора P25. При облучении видимым светом, получены практически аналогичные результаты: для материала 0,1Zn-0,1F-TiO₂-600 константа скорости составила 0,0189 мин⁻¹, что больше, чем для материалов, допированных таким же количеством только фторид-ионов или ионов цинка.

Таким образом, поверхность диоксида титана под действием света становится сильным окислителем. Процессы, происходящие на поверхности, схематически представлены на рисунке 58 на примере наночастицы диоксида титана, совместно допированного ионами цинка и фтора.

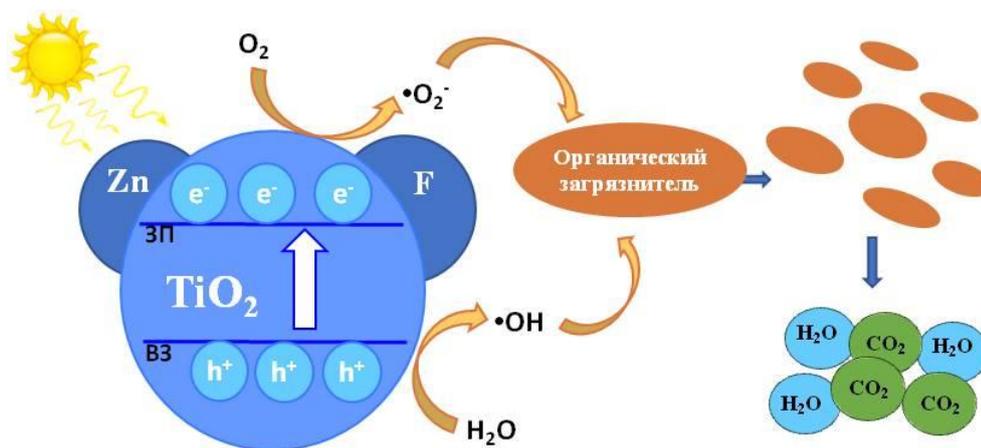


Рисунок 58 – Схема фотокатализа на частице диоксида титана [187]

Оптические свойства наиболее каталитически активных наноматериалов $0,1\text{Zn}-0,1\text{F}-\text{TiO}_2-500$ и $0,1\text{Zn}-1\text{F}-\text{TiO}_2-500$ исследовали с помощью методов оптической спектроскопии (рис. 59). Полученные данные хорошо согласуются с экспериментом по фотокатализу, ширина запрещенной зоны для наноматериалов $0,1\text{Zn}-0,1\text{F}-\text{TiO}_2-500$ и $0,1\text{Zn}-1\text{F}-\text{TiO}_2-500$ составляет 3,16 и 3,14 эВ соответственно, что несколько меньше, чем для чистого диоксида титана (3,2 эВ) [190].

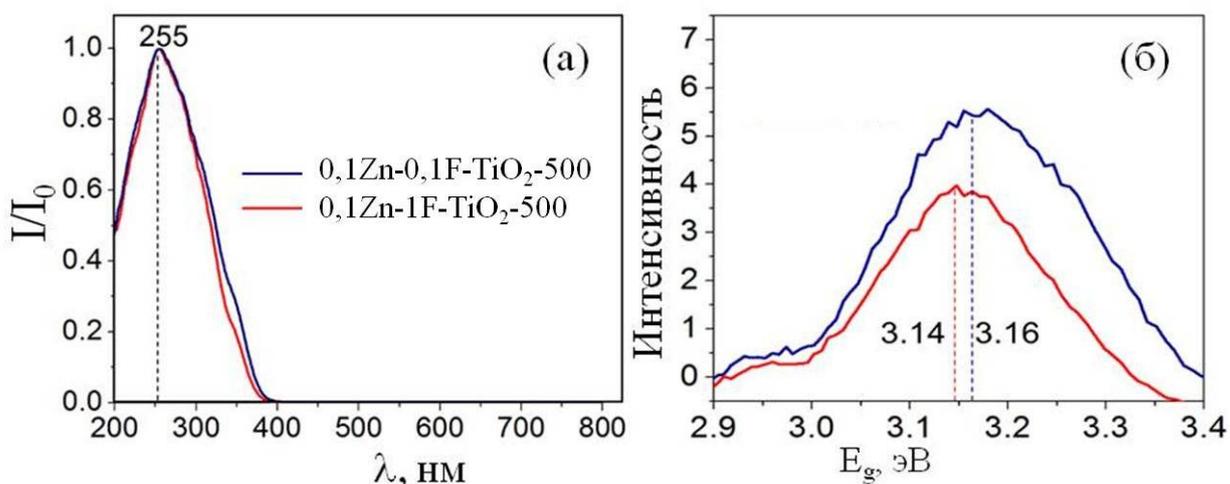


Рисунок 59 – Спектр поглощения (а) и фотолуминесцентный спектр (б) материалов $0,1\text{Zn}-0,1\text{F}-\text{TiO}_2-500$ и $0,1\text{Zn}-1\text{F}-\text{TiO}_2-500$

3.6. Порошковые наноматериалы Sn-F-TiO₂

3.6.1. Влияние условий синтеза на состав материалов и размер частиц

Для наноматериала 10Sn-10F-TiO₂ был проведен ТГА-ДСК анализ (рис. 60). Показано, что после 460 °С масса вещества стабилизируется, общая потеря массы составляет 8 %. Небольшой эндотермический пик на кривой ДСК в районе 100 °С связан с удалением адсорбционной воды, а слабый экзотермический пик на 420 °С – с формированием фазы анатаза, что ранее наблюдалось и для материалов 2Zn-4F-TiO₂ и 10Zn-TiO₂.

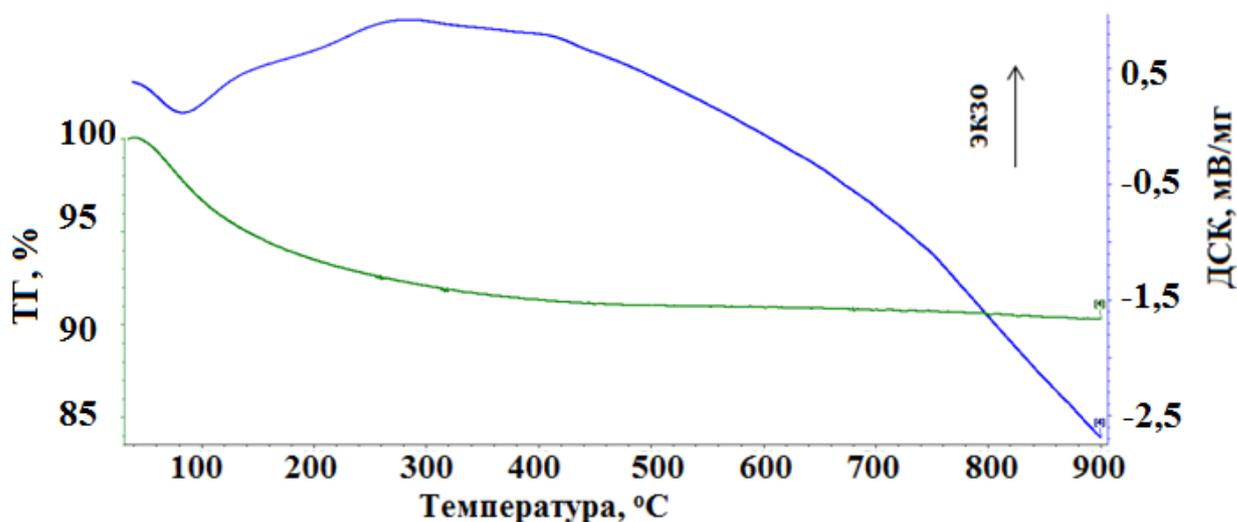


Рисунок 60 – ДСК-ТГА для материала 10Sn-10F-TiO₂

Все полученные образцы были исследованы методом РФА. Типичные рентгенограммы представлены на рисунке 62, все данные РФА обобщены в таблице 13. Рентгенограммы синтезированных наноматериалов с различным содержанием добавок, прокаленных при 600 °С [192], представлены на рисунке 61а. В образцах с 0,3-3 мол. % Sn⁴⁺ и 0,3-3 мол. % F⁻ обнаружены 7 пиков в диапазоне углов 2θ, равном 20-60 °, соответствующих плоскостям (011), (013), (004), (112), (020), (015), (121), что указывает на образование анатазной фазы. Кроме того, малоинтенсивный пик при 2θ = 30,8° соответствует плоскости (211) фазы брукита. Таким образом, материалы с небольшим содержанием вводимой добавки являются смесью фаз анатаза с

небольшой примесью брукита. Кристалличность фазы анатаза монотонно ухудшается с ростом концентрации вводимых добавок. Материал, содержащий 5 % Sn^{4+} и 5 % F^- также содержит смесь фаз, состоящую преимущественно из анатаза с небольшой долей рутила. Материал, содержащий 10 % Sn^{4+} и 10 % F^- , однофазен и кристаллизован в рутил.

Рентгенограммы материала $0,3\text{Sn}-0,3\text{F}-\text{TiO}_2$, прокаленного при различных температурах, представлены на рисунке 61б. Структура анатаза сохраняется до 700°C включительно, термическая обработка при 800°C приводит к образованию смеси фаз анатаза и рутила. Для материалов, прокаленных при 500 и 600°C , на $30,8^\circ$ наблюдается малоинтенсивный пик брукита, при более высокой температуре данная фаза не фиксируется. Кристалличность фаз анатаза увеличивается при увеличении температуры прокаливания, что типично для данных материалов [191].

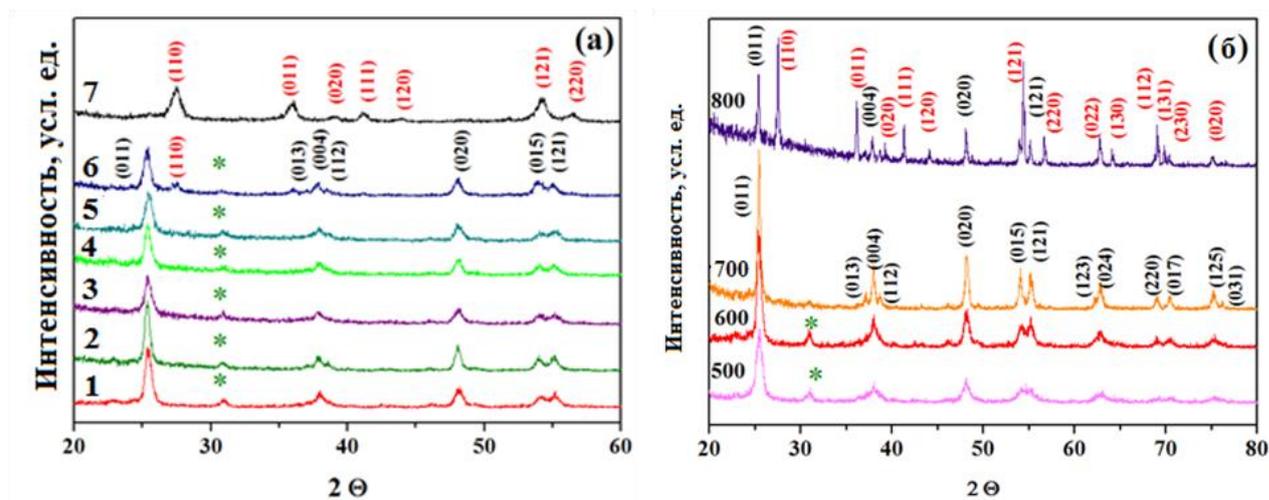


Рисунок 61 – Рентгенограммы материалов, прокаленных при 600°C (а): $0,3\text{Sn}-0,3\text{F}-\text{TiO}_2$ (1), $0,3\text{Sn}-0,6\text{F}-\text{TiO}_2$ (2), $0,5\text{Sn}-0,5\text{F}-\text{TiO}_2$ (3), $1\text{Sn}-1\text{F}-\text{TiO}_2$ (4), $3\text{Sn}-3\text{F}-\text{TiO}_2$ (5), $5\text{Sn}-5\text{F}-\text{TiO}_2$ (6), $10\text{Sn}-10\text{F}-\text{TiO}_2$ (7) и рентгенограммы материала $0,3\text{Sn}-0,3\text{F}-\text{TiO}_2$ (б), прокаленного при $500-800^\circ\text{C}$, пики анатаза отмечены черным, рутила красным, зеленым – пик брукита (211)

По данным РФА установлены общие закономерности для наноматериалов $\text{Sn}-\text{F}-\text{TiO}_2$ (табл. 13).

Таблица 13 – Состав материалов и условия синтеза

Температура прокаливания, °С	Материалы после прокаливания	Структура	Размер, нм
500	0,3Sn-0,3F-TiO ₂ -500	A, B	13
600	0,3Sn-0,3F-TiO ₂ -600	A, B	17
700	0,3Sn-0,3F-TiO ₂ -700	A	27
800	0,3Sn-0,3F-TiO ₂ -800	A, R	A50, R47
500	0,3Sn-0,6F-TiO ₂ -500	A, B	13
600	0,3Sn-0,6F-TiO ₂ -600	A, B	18
700	0,3Sn-0,6F-TiO ₂ -700	A	26
800	0,3Sn-0,6F-TiO ₂ -800	A, R	A41, R57
500	0,5Sn-0,5F-TiO ₂ -500	A, B	16
600	0,5Sn-0,5F-TiO ₂ -600	A, B	18
700	0,5Sn-0,5F-TiO ₂ -700	A	25
800	0,5Sn-0,5F-TiO ₂ -800	A, R	A50, R48
500	1Sn-1F-TiO ₂ -500	A, B	18
600	1Sn-1F-TiO ₂ -600	A, B	20
700	1Sn-1F-TiO ₂ -700	A	27
800	1Sn-1F-TiO ₂ -800	A, R	A46, R45
500	3Sn-3F-TiO ₂ -500	A	17
600	3Sn-3F-TiO ₂ -600	A, B	20
700	3Sn-3F-TiO ₂ -700	A, R	A30, R42
800	3Sn-3F-TiO ₂ -800	R	50
500	5Sn-5F-TiO ₂ -500	A, B	14
600	5Sn-5F-TiO ₂ -600	A, B	15
700	5Sn-5F-TiO ₂ -700	R	30
800	5Sn-5F-TiO ₂ -800	R	45
500	10Sn-10F-TiO ₂ -500	A, R	R13, A19
600	10Sn-10F-TiO ₂ -600	R	14
700	10Sn-10F-TiO ₂ -700	R	22
800	10Sn-10F-TiO ₂ -800	R	26

Все материалы содержат фазу, отнесенную к диоксиду титана или смесь фаз, представляющих собой кристаллические модификации TiO_2 . Образования соединений олова или фторида в этой системе не наблюдается вплоть до концентраций 10 % добавок. Интенсивности дифракционных пиков уменьшаются с увеличением концентрации модифицирующих примесей. Кристалличность фазы анатаза снижается с ростом концентрации вводимых добавок: от 60% для материала $0,3\text{Sn}-0,3\text{F}-\text{TiO}_2$, до 40% для материала $10\text{Sn}-10\text{F}-\text{TiO}_2-600$.

Как при увеличении температуры прокаливания, так и при увеличении вводимой добавки наблюдается увеличение размеров частиц. Так, например, для материала $0,3\text{Sn}-0,3\text{F}-\text{TiO}_2$, прокаленного при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$, размер частиц составляет 13 нм, а для $10\text{Sn}-10\text{F}-\text{TiO}_2$ – уже 19 нм (табл. 13). В случае увеличения температуры прокаливания также наблюдается увеличение доли кристаллической фазы.

Введение добавок Sn^{4+} и F^- приводит к понижению температуры фазового перехода анатаз-рутил. Так, присутствие рутила наблюдается при $800\text{ }^\circ\text{C}$ для материала $0,3\text{Sn}-0,3\text{F}-\text{TiO}_2$. Для материала $10\text{Sn}-10\text{F}-\text{TiO}_2$ структура рутила наблюдается уже при $600\text{ }^\circ\text{C}$. Интересно, что при легировании только фторид-ионами фаза анатаза стабилизировалась в диапазоне температур $500-800\text{ }^\circ\text{C}$ [193]. Снижение температуры фазового перехода анатаз-рутил при содопировании может быть связано с тем, что для SnO_2 термодинамически устойчива тетрагональная кристаллическая структура типа рутила и повышение концентрации олова в структуре диоксида титана ускоряет переход TiO_2 в рутильную модификацию [194].

Необходимо отметить, что на рентгенограммах наблюдается сдвиг пиков анатаза или рутила. Это можно объяснить введением добавок, которые приводят к искажению решетки анатаза/рутила. Так, известно, что введение иона Sn^{4+} , имеющего больший радиус ($0,69\text{ \AA}$), чем у Ti^{4+} ($0,605\text{ \AA}$, значения приведены по Р.Д. Шеннону для $\text{KЧ}=6$ [195]) приводит к увеличению параметров и объема элементарной ячейки (табл. 14). Ионный радиус F^- ($1,16$

Å) меньше, чем у ионов O^{2-} (1,36 Å), поэтому введение фторид-ионов может способствовать уменьшению параметров решетки и объема ячейки. Однако совместно с увеличением параметров при введении ионов олова Sn^{4+} может наблюдаться «компенсация», что приводит к нелинейному изменению параметров (табл.14).

Таблица 14 – Параметры и объем решетки для Sn-F-TiO₂ материалов, прокаленных при 600 °С

Образец материала	2θ (011) пик, град.	a, Å	c, Å	V, Å ³	μ
0,3Sn-0,3F-TiO ₂	25,34	3,771	9,459	134,547	2,508
0,3Sn-0,6F-TiO ₂	25,38	3,783	9,459	135,391	2,500
1Sn-1F-TiO ₂	25,37	3,774	9,524	136,615	2,524
3Sn-3F-TiO ₂	25,35	3,790	9,490	136,301	2,504
5Sn-5F-TiO ₂	25,42	3,777	9,478	135,242	2,509
Анализ	25,42	3,771	9,430	134,100	2,501

Для материала 10Sn-10F-TiO₂-600 были получены фото ПЭМ высокого разрешения (рис. 62). Показано, что для материалов характерно формирование агломератов (рис. 62а,б), форма частиц близка к сферической, а размер составляет 16-18 нм, что в целом коррелирует с оценкой размеров по данным РФА. На рисунке 62в показаны межплоскостные расстояния, характерные для плоскости (011) рутила (0,32 нм). Межплоскостных расстояний, характерных для касситерита (0,34 нм), брукита (0,29 нм), анатаза (0,35 нм) или других фаз обнаружено не было. Таким образом, получен материал на основе диоксида титана с включением в решетку ионов олова и фтора. Согласно данным EDX-анализа, содержание титана, олова, кислорода и фтора составляет 34,4, 4,8, 60,1 и 0,7 ат. %, соответственно. Межплоскостные расстояния, найденные по данным электронно-дифракционной картины (рис.62г), могут быть отнесены к структуре рутила.

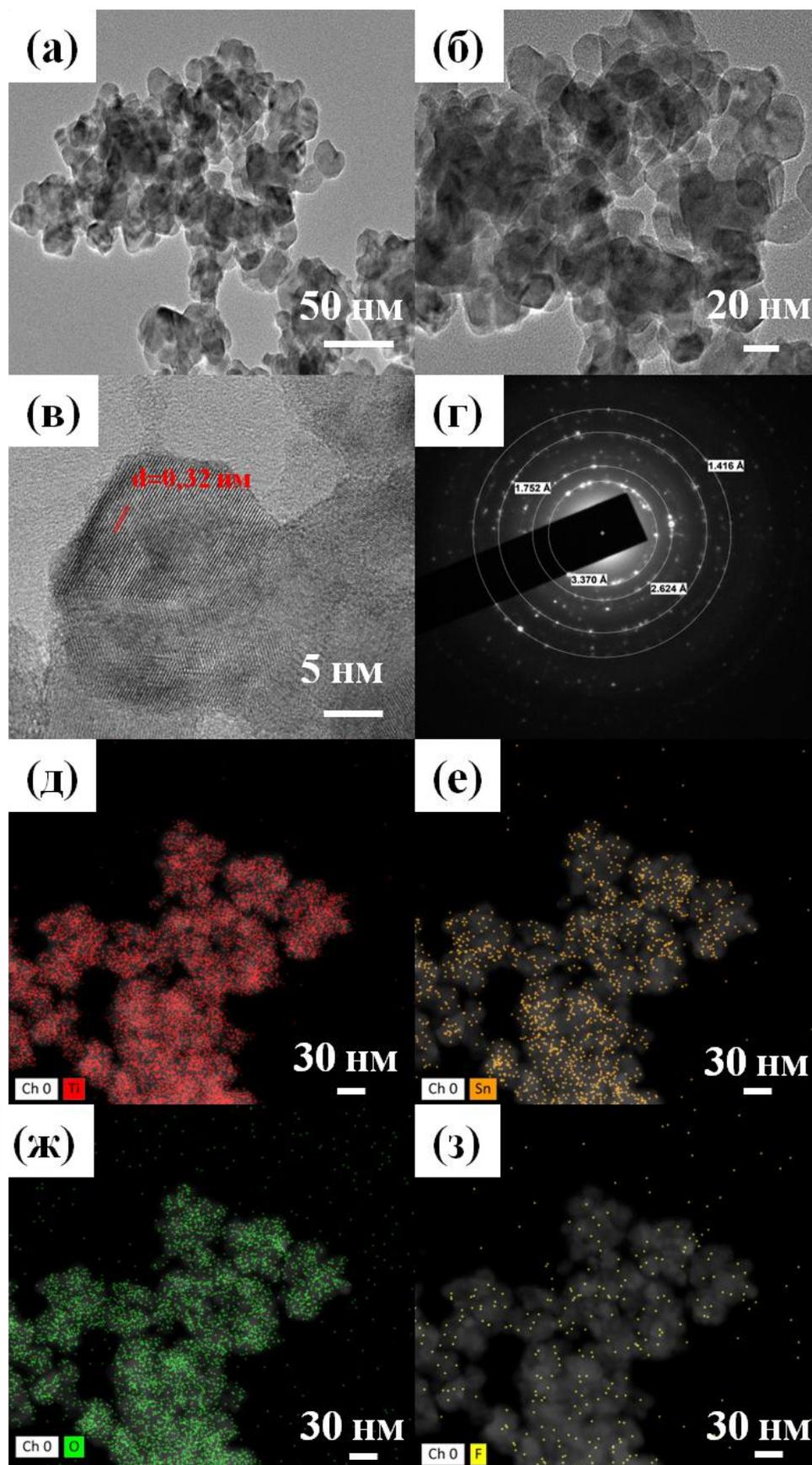


Рисунок 62 – ПЭМ фото 10Sn-10F-TiO₂-600 с различным увеличением (а-в), электронно-дифракционная картина (г) и EDX анализ (д-з)

3.6.2. Фотокаталитическая активность при облучении УФ-излучением

Для оценки ФКА были выбраны материалы, прокаленные при 600 °С, поскольку при этой температуре материалы окристаллизованы в достаточной степени, а при бóльших значениях встречается примесь рутила для некоторых образцов. При облучении УФ светом для всех материалов характерна ФКА более высокая, чем для фотокатализатора P25 (рис. 63), причем наилучшей ФКА обладает материал, содержащий наименьшее количество вводимых добавок – 0,3Sn-0,3F-TiO₂. Близким значением характеризуются материалы 5Sn-5F-TiO₂ и 0,3Sn-0,6F-TiO₂.

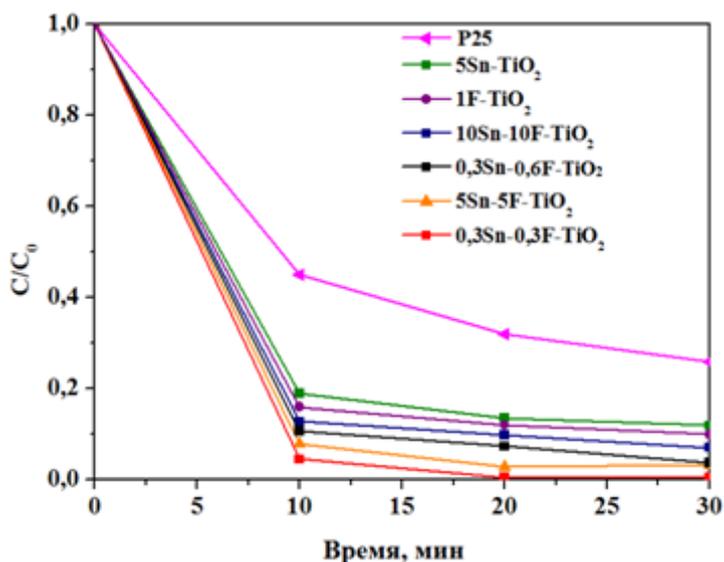


Рисунок 63 – ФКА материалов, прокаленных при 600 °С, при облучении УФ светом

При сравнении с материалами, допированными только ионами олова (4+) или фтора (1-), показаны преимущества совместно допированных материалов перед допированными (рис. 63).

3.6.3. Фотокаталитическая активность при облучении видимым светом

При облучении видимым светом закономерность изменения фотокаталитических свойств, показанная для материалов под действием УФ-излучения, практически полностью сохранилась (рис. 64): наилучшая ФКА показана для материалов 0,3Sn-0,6F-TiO₂ и 5Sn-5F-TiO₂. По сравнению

со Sn-TiO₂ материалами также наблюдается более высокая ФКА, однако при обсуждении F-TiO₂ материалов стоит отметить, что в видимой области спектра эти материалы обладают ФКА, сравнимой с совместно допированными. В целом стоит отметить преимущество анионного и совместного допирования перед катионным.

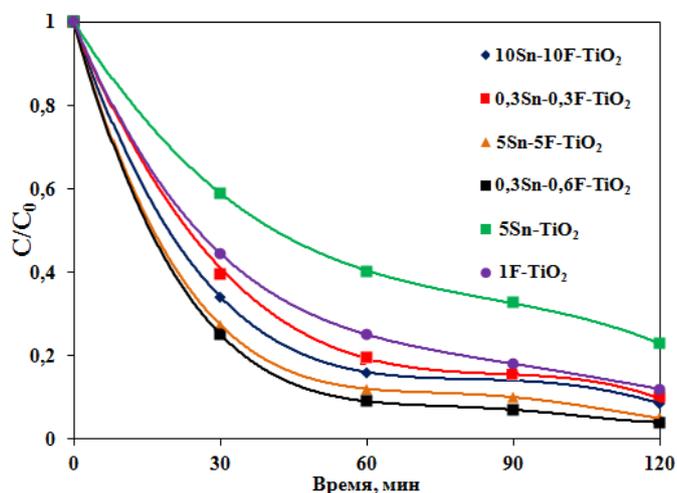


Рисунок 64 – ФКА материалов, прокаленных при 600 °С при облучении
ВИДИМЫМ СВЕТОМ

Для практического применения синтезированных материалов важно изучить их стабильность в качестве фотокатализатора. Лучшие с точки зрения каталитических свойств материалы (0,3Sn-0,3F-TiO₂, 0,3Sn-0,6F-TiO₂ и 5Sn-5F-TiO₂,) были протестированы в течение трех циклов разложения красителя. После каталитического испытания Sn-F-TiO₂ материалы выделяли из водного раствора с помощью центрифугирования, затем промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C, после этого снова использовали для каталитических испытаний. Исследованные катализаторы показали хорошую пригодность для повторного использования при фотодеградации МС после трех циклов. Например, деградация МС (%) составила 98,7% (после 1 цикла), 97,5% (после 2 цикла), 97,3% (после 3 цикла), 98,8%, 97,6%, 97,1% и 97,8%, 97,2%, 96,9%, для материалов 0,3Sn-0,3F-TiO₂, 0,3Sn-0,6F-TiO₂ и 5Sn-5F-TiO₂ соответственно. Кристаллическая структура образцов после трех циклов

фотокаталитического анализа, согласно данным РФА, сохранилась. Это подтверждает стабильность полученных фотокатализаторов.

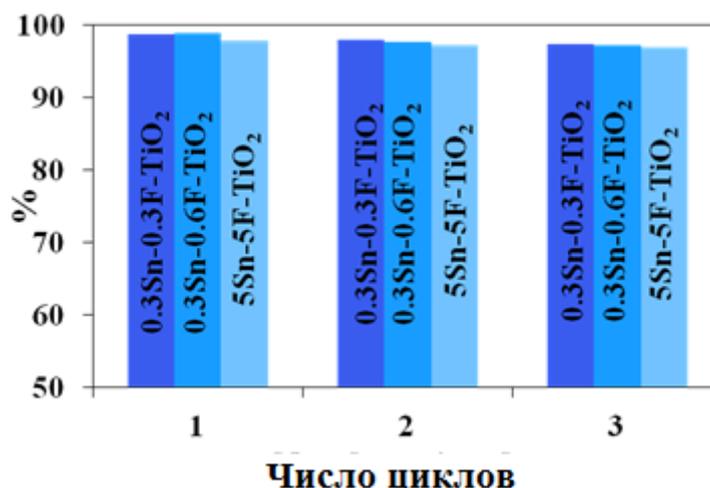


Рисунок 65 – Стабильность синтезированных Sn-F-TiO₂ материалов

По данным ФКА для материалов была рассчитана константа скорости, данные приведены в таблице 15. Показано, что наибольшая константа скорости составляет 0,193 для материала 0,3Sn-0,3F-TiO₂ при облучении УФ светом, что больше, чем для коммерческого фотокатализатора P25 в 4 раза. По сравнению с материалами, допированными только Sn⁴⁺ или F⁻, это значение также больше в 3 и 2 раза, соответственно, что подтверждает преимущество содопирования.

Таблица 15 – Константы скорости реакции деградации МС на различных катализаторах при облучении УФ и видимым светом

Материал	Константа скорости, k (мин ⁻¹)	
	УФ	Видимый
P25	0,057	–
5Sn-TiO ₂	0,067	0,012
1F-TiO ₂	0,097	0,019
0,3Sn-0,3F-TiO ₂	0,193	0,017
0,3Sn-0,6F-TiO ₂	0,067	0,023
5Sn-5F-TiO ₂	0,099	0,021
10Sn-10F-TiO ₂	0,095	0,018

При облучении излучением видимой области спектра показанная тенденция сохраняется – наибольшая константа (0,023) показана для материала $0,3\text{Sn}-0,6\text{F}-\text{TiO}_2$, также содержащего минимальное количество ионов олова (4+). При сравнении данного значения с материалами, содержащими только один вид ионов, можно сделать вывод о преимуществе анионного допирования перед катионным, поскольку различие между $1\text{F}-\text{TiO}_2$ и $0,3\text{Sn}-0,6\text{F}-\text{TiO}_2$ составляет примерно 20%, а между $5\text{Sn}-\text{TiO}_2$ и $0,3\text{Sn}-0,6\text{F}-\text{TiO}_2$ – более 50%, т.е. константа скорости для совместно допированного материала больше практически в 2 раза.

Сравнение синтезированных материалов с другими, описанными ранее в литературе (табл.16), показывает, что одновременное влияние ионов цинка (олова) и фтора на деградационные свойства TiO_2 изучено мало. По приведенным выше данным можно сделать вывод, что совместное допирование диоксида титана повышает ФКА как в УФ, так и в видимом диапазоне, причем установлено не только увеличение степени деградации метиленового синего, но и скорости этого процесса. Эффект совместного допирования может быть связан со снижением рекомбинации электрон-дырочных пар в материалах, допированных только одним видом добавок [124, 196]. Кроме того, образуются кислородные вакансии, которые выступают в качестве новых активных центров для восстановления кислорода и образования супероксидных и гидроксильных радикалов, ответственных за фотокаталитическое разложение органических загрязнителей [124].

При анализе методов синтеза можно выделить преимущества золь-гель метода, которые заключаются в образовании меньших по размеру частиц, имеющих меньшую склонность к агломерации, в отличие от частиц, полученные электрохимическим или гидротермальным методами [196]. Отдельно стоит отметить значительное влияние морфологии частиц на ФКА материалов: например, при использовании нанотрубок фотокаталитическая активность ниже, чем в случае наночастиц [196, 197].

Таблица 16 – Сравнение ФКА различных материалов на основе диоксида титана

№	Метод синтеза	Морфология	Оптимальная концентрация ионов	Температура прокаливания (°С) / Время (ч)	Основная фаза	Деградация МС, % / условия	Ссылка
1	Золь-гель	Нанокompозит ядро-оболочка (10–24 нм)	19 мол.% Sn ⁴⁺	500 / 3	A/R*	98/3 ч (УФ свет)	[177]
2	Золь-гидротермальный	Наночастицы (24 нм)	25 мол.% Sn ⁴⁺	550 / 4	R	98/3,75 ч (УФ свет)	[178]
3	Сжигание раствора	Наночастицы (11 нм)	2 мол.% Sn ⁴⁺	450 / 4	A	93/1,2 ч (УФ свет) 90/5 ч (видимый свет)	[179]
4	Электрохимическое анодирование титана	Нанотрубки (4.5x120 нм)	1,5 ат.% Zn ²⁺	400 / 4	A	~88 / 10 ч (видимый свет)	[196]
5	Золь-гель и обработка аммиаком в газовой фазе	Наночастицы (~14 нм)	9 мол.% Zn ²⁺	450 / 4	A	91,4 / 4 ч (УФ)	[197]
6	Твердофазный	Наночастицы (42 нм)	4 мол.% Sn ⁴⁺ +20 мол.% F ⁻	500/5	A/R	86 / 2,5 ч (видимый свет)	[194]
7	Золь-гель	Наночастицы (8 нм)	4 мол.% Sn ⁴⁺ +25 мол.% F ⁻		A	91 / 1,7 ч (УФ) 94/1,7 ч (видимый свет)	[199]
8	Топохимическая реакция	Наностержни (500 нм)	4,5 мол.% Sn ⁴⁺	400 / 2	A/R	98/ 1,3 ч (УФ свет)	[200]
9	Золь-гель	Пленки (13,2 нм)	4,5 мол.% Sn ⁴⁺	450 / 1	A/R	73,4/ 2 ч (УФ свет)	[201]

Продолжение таблицы 16.

№	Метод синтеза	Морфология	Оптимальная концентрация ионов	Температура прокаливания (°С) / Время (ч)	Основная фаза	Деградация МС, % / условия	Ссылка
10	Золь-гель	Наночастицы (28 нм)	5 мол.% Sn ⁴⁺	600 / 2	A	98/0,3 ч (УФ свет) 77/2 ч (видимый свет)	Данное исследование [176] [187]
11	Золь-гель	Наночастицы (28 нм)	1 мол.% F ⁻	600 / 2	A	95 / 0,5 ч (УФ) 95 / 3 ч (видимый свет)	
		Наночастицы (15 нм)	0,1 мол.% Zn ²⁺			75 / 0,5 ч (УФ) 50 / 3 ч (видимый свет)	
		Наночастицы (18 нм)	0,1 мол.% Zn ²⁺ +0,1 мол.% F ⁻			99 / 0,3 ч (УФ) 96 / 3 ч (видимый свет)	
12	Золь-гель	Наночастицы (17 нм)	0,3 мол.% Sn ⁴⁺ +0,3 мол.% F ⁻	600 / 2	A	100 / 0,5 ч (УФ) 85 / 2 ч (видимый свет)	
		Наночастицы (18 нм)	0,3 мол.% Sn ⁴⁺ +0,6 мол.% F ⁻			97 / 0,5 ч (УФ) 85 / 2 ч (видимый свет)	

A* – анатаз, R – рутил

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения диссертационной работы были получены нанокристаллические пленочные композиты (ZnO-TiO_2 и $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$) и порошковые наноматериалы (Zn-TiO_2 , Sn-TiO_2 , Zn-F-TiO_2 и Sn-F-TiO_2), обладающие газочувствительными и фотокаталитическими свойствами, не уступающие мировым аналогам. По результатам проведенных комплексных исследований сделаны выводы:

1. Наноструктурированные пленки композитов ZnO-TiO_2 и $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ обладают более высокими газочувствительными и фотокаталитическими свойствами по сравнению с чистыми пленками TiO_2 , что объясняется наличием гетеропереходов между нанокристаллитами TiO_2 и оксидом вводимого металла. Синтезированные нанокompозитные пленочные материалы характеризуются прозрачностью более 90% в диапазоне длин волн 500-1000 нм.

2. Определена взаимосвязь между составом материалов, размером кристаллитов, оптическими, фотокаталитическими и газочувствительными свойствами пленочных нанокompозитов $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ и ZnO-TiO_2 , что позволило установить составы, обладающие наиболее высокими функциональными свойствами. Так, пленка нанокompозита с соотношением $\text{Sn:Ti}=99:1$ и размером кристаллитов 19 нм обладает лучшими газочувствительными свойствами (отклик – 245) и высокой фотокаталитической активностью (разрушение МС – 90 % за 40 мин облучения УФ светом). Среди композитов ZnO-TiO_2 наилучшие свойства проявил композит с соотношением $\text{Zn:Ti}=0,5:99,5$ и размером кристаллитов 6 нм (отклик – 9,8; разрушение МС – 94 % за 40 мин облучения УФ светом).

3. Все синтезированные нанопорошки фотокаталитически активны. При этом материалы Sn-TiO_2 проявляют лучшую ФКА по сравнению с Zn-TiO_2 как при облучении видимым светом (разрушение более 80% МС за 3 и 5 ч соответственно), так и при УФ-воздействии. Совместно допированные

материалы проявляют более высокую ФКА, чем допированные только металлом или неметаллом: Sn-F-TiO₂ приводит к разрушению 85 % МС за 2 ч, тогда как Sn-TiO₂ – 77 % за 2 ч. Оптимальная концентрация вводимой добавки – до 5 %. Улучшенные фотокаталитические свойства материалов Sn-TiO₂ объяснены близостью радиусов Sn⁴⁺ и Ti⁴⁺, возможностью замещения ионов в кристаллической решетке TiO₂ и наличием большого числа кислотно-основных центров на поверхности нанопорошков.

4. Температура прокаливания существенно влияет на средний размер кристаллитов порошковых наноматериалов и их фотокаталитические свойства. Оптимальная температура прокаливания составляет 600 °С и позволяет получать материалы со средним размером частиц 12-18 нм и высокими фотокаталитическими свойствами.

5. Показанная закономерность влияния вводимых добавок Zn²⁺, Sn⁴⁺, F⁻ на фазовый состав порошков позволила установить термическую стабильность каталитически активной анатазной модификации для наноматериалов Zn-TiO₂, Sn-TiO₂, Zn-F-TiO₂ до 800 °С.

6. Изученные закономерности позволили выбрать условия синтеза порошков на основе модифицированного TiO₂, с более высокими фотокаталитическими свойствами, чем у коммерческого катализатора TiO₂ P25 (Evonik, Германия), обладающие также активностью под действием излучения видимого спектра, что позволяет использовать солнечную энергию для организации систем очистки воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tian X. et al. Gas sensors based on TiO₂ nanostructured materials for the detection of hazardous gases: A review // Nano Materials Science. 2021. V. 3. №. 4. P. 390-403.
2. Li Z. et al. Application of nanostructured TiO₂ in UV photodetectors: A review // Advanced Materials. 2022. V. 34. №. 28. P. 2109083.
3. Basavarajappa P. S. et al. Recent progress in metal-doped TiO₂, non-metal doped/codoped TiO₂ and TiO₂ nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis // International journal of hydrogen energy. 2020. V. 45. №. 13. P. 7764-7778.
4. Ramanavicius S., Jagminas A., Ramanavicius A. Gas sensors based on titanium oxides // Coatings. 2022. V. 12. №. 5. P. 699.
5. Simonenko E. P. et al. Low Temperature Chemoresistive Oxygen Sensors Based on Titanium-Containing Ti₂CT_x and Ti₃C₂T_x MXenes // Materials. – 2023. V. 16. №. 13. P. 4506.
6. Kuranov D. et al. Effect of Donor Nb (V) Doping on the Surface Reactivity, Electrical, Optical and Photocatalytic Properties of Nanocrystalline TiO₂ // Materials. 2024. V. 17. №. 2. P. 375.
7. Zimnyakov D. A., Vasilkov M. Yu., Yuvchenko S. A., Varezchnikov A. S., Sommer M., Sysoev V. V. Light-tuned dc conductance of anatase TiO₂ nanotubular arrays: features of long-range charge transport // Nanomaterials. 2018. V. 8. P. 915-932.
8. Ordinartsev D. P. et al. Photosorption of Chromium on Titanium Dioxide Prepared by Hydrothermal Synthesis // Russian Journal of General Chemistry. 2024. V. 94. №. 3. P. 600-607.
9. Salomatina E. V. et al. Preparation and photocatalytic properties of titanium dioxide modified with gold or silver nanoparticles // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2021. V. 9. №. 5. P. 106078.

10. Nur A. S. M. et al. A review on the development of elemental and codoped TiO₂ photocatalysts for enhanced dye degradation under UV–vis irradiation // Journal of Water Process Engineering. 2022. V. 47. P. 102728.
11. Sukrey N. A., Bushroa A. R., Rizwan M. Dopant incorporation into TiO₂ semiconductor materials for optical, electronic, and physical property enhancement: doping strategy and trend analysis // Journal of the Australian Ceramic Society. 2024. V. 60. №. 2. P. 563-589.
12. Thakur N. et al. A critical review on the recent trends of photocatalytic, antibacterial, antioxidant and nanohybrid applications of anatase and rutile TiO₂ nanoparticles // Science of The Total Environment. 2024. P. 169815.
13. Hamed N. K. A. et al. Dependence of photocatalysis on electron trapping in Ag-doped flowerlike rutile-phase TiO₂ film by facile hydrothermal method // Applied Surface Science. 2020. V. 534. P. 147571.
14. Dorosheva I. B. et al. Synthesis and physicochemical properties of nanostructured TiO₂ with enhanced photocatalytic activity // Inorganic Materials. 2021. V. 57. №. 5. P. 503-510.
15. Лучинский Г.П. Химия титана. М.: Химия, 1971, 474 с.
16. Ghose K. K., Liu Y., Frankcombe T. J. Comparative first-principles structural and vibrational properties of rutile and anatase TiO₂ // Journal of Physics: Condensed Matter. 2023. V. 35. №. 50. P. 505702.
17. Zhang B. et al. Phase transition of titanium dioxide based on quantum dynamics // Physical Chemistry Chemical Physics. 2023. V. 25. №. 34. P. 23024-23032.
18. E. P. Meagher, G.A. Lager, Polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs: Refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature Sample at 25 degrees °C // Can. Mineral. 1979. V. 17. P. 77-85.
19. Almjasheva O. V. Formation and structural transformations of nanoparticles in the TiO₂-H₂O system // Наносистемы: физика, химия, математика. 2016. V. 7. №. 6. P. 1031-1049.

20. Zlobin V. V., Nevedomskiy V. N., Almjasheva O. V. Formation and growth of anatase TiO₂ nanocrystals under hydrothermal conditions // *Materials Today Communications*. 2023. V. 36. P. 106436.
21. Mao T. et al. Research Progress of TiO₂ Modification and Photodegradation of Organic Pollutants // *Inorganics*. 2024. V. 12. №. 7. P. 178.
22. Landmann M., Rauls E., Schmidt W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂ // *Journal of physics condensed matter*. 2012. V. 24. № 19. P. 195503.
23. Eddy D. R. et al. Heterophase polymorph of TiO₂ (Anatase, Rutile, Brookite, TiO₂ (B)) for efficient photocatalyst: fabrication and activity // *Nanomaterials*. 2023. V. 13. 4. P. 704.
24. Žerjav G. et al. Brookite vs. rutile vs. anatase: Whats behind their various photocatalytic activities? // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022. V. 10. №. 3. P. 107722.
25. Hanaor D. A. H., Sorrell C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation // *Journal of Materials science*. 2011. V. 46. P. 855-874.
26. Ohno T., Sarukawa K., Matsumura M. Photocatalytic activities of pure rutile particles isolated from TiO₂ powder by dissolving the anatase component in HF solution // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001. V. 105. №. 12. P. 2417-2420.
27. Reyes-Coronado D. et al. Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile // *Nanotechnology*. 2008. V. 19. №. 14. P. 145605.
28. Fisher J., Egerton T. A. Titanium compounds, inorganic // *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2000.
29. Smith S. J. et al. Heat capacities and thermodynamic functions of TiO₂ anatase and rutile: Analysis of phase stability // *American Mineralogist*. 2009. V. 94. №. 2-3. P. 236-243.
30. Che, X., Li, L., Zheng, J., Li, G., Shi, Q. Heat capacity and thermodynamic functions of brookite TiO₂ // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2016. V. 93. P. 45–51.

31. Медведев Ю. Н. Протолитические равновесия в водных растворах. Учебное пособие. 2011.
32. Шилова О. А. и др. Структура, свойства и фитопротекторные функции нанопорошков диоксида титана и водных суспензий на их основе // Журнал неорганической химии. 2021. Т. 66. №. 5. С. 669-677.
33. Маслова М. В., Герасимова Л. Г. Изучение ионообменных свойств гидратированного диоксида титана по отношению к катионам цезия и стронция // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. №. 9. С. 1099-1107.
34. Кравцов А. А. и др. Исследование влияния рН реакционной среды на кислотно-основные свойства поверхности наночастиц TiO_2 , синтезированного золь-гель методом // Инженерный вестник Дона. 2015. Т. 34. №. 1-2. С. 24.
35. Зенковец Г. А., Крюкова Г. Н. Влияние структуры Ti-Sb-O-катализаторов на кислотно-основные свойства, прочность связи поверхностного кислорода и каталитические свойства в реакции окислительного аммонолиза пропилена // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. №. 1. С. 135-141.
36. Цодиков М. В. и др. Структура и кислотно-основные свойства поверхности оксидов титана, модифицированных фосфором и алюминием и полученных алкоксометодом. Сообщ. 2. Исследование активной поверхности оксидов титана // Известия Академии наук. Серия химическая. 2000. №. 12. С. 2037-2040.
37. Иконникова К.В. Теория и практика рН-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел / К.В. Иконникова, Л.Ф.Иконникова, Т.С.Минакова, Ю.С.Саркисов; Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 85 с.
38. Rashid R. et al. Advancements in TiO_2 -based photocatalysis for environmental remediation: strategies for enhancing visible-light-driven activity // Chemosphere. 2023. P. 140703.

39. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. Учебное пособие для вузов. М.: Наука, 1990, 672 с.
40. Guo Q. et al. Fundamentals of TiO₂ photocatalysis: concepts, mechanisms, and challenges // *Advanced Materials*. 2019. V. 31. №. 50. P. 1901997.
41. Kurniawan T. A. et al. Functionalizing TiO₂ with graphene oxide for enhancing photocatalytic degradation of methylene blue (MB) in contaminated wastewater // *Journal of environmental management*. 2020. V. 270. P. 110871.
42. Din M. I. et al. Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies—a critical review // *Journal of Cleaner Production*. 2021. V. 298. P. 126567.
43. Modi S. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue dye from wastewater by using doped zinc oxide nanoparticles // *Water*. 2023. V. 15. №. 12. P. 2275.
44. Simonetti E. A. N. et al. TiO₂ as a gas sensor: the novel carbon structures and noble metals as new elements for enhancing sensitivity—a review // *Ceramics International*. 2021. V. 47. №. 13. P. 17844-17876.
45. Rajkumar D., Umamahesvari H., Nagaraju P. Micro spherical anatase phase TiO₂ thin films for room temperature operated formaldehyde gas sensor applications // *Results in Chemistry*. 2023. V. 5. P. 100946.
46. Savage N. O., Akbar S. A., Dutta P. K. Titanium dioxide based high temperature carbon monoxide selective sensor // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2001. V. 72. №. 3. P. 239-248.
47. Savage N. et al. Composite n–p semiconducting titanium oxides as gas sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2001. V. 79. №. 1. P. 17-27.
48. Bhandarkar S. A. et al. Spectroscopic, structural and morphological properties of spin coated Zn:TiO₂ thin films // *Surfaces and Interfaces*. 2021. V. 23. P. 100910.
49. Sreedhar M., Neelakanta I. Reddy, Reddy C.V., Shim J., Brijitta J., Highly photostable Zn-doped TiO₂ thin film nanostructures for enhanced dye

degradation deposited by sputtering method // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2018. V. 85. P. 113–121.

50. Lamani A. R. et al. Room temperature ethanol sensing and modulation of OOT of Zn doped TiO₂ // *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing, 2019. V. 2115. №. 1. P. 030120.

51. O. Alev, E. Şennik, N. Kiliç, Z.Z. Öztürk, Gas sensor application of hydrothermally growth TiO₂ nanorods. // *Procedia engineering*. 2015. V. 120. P. 1162-1165.

52. Y. Gönüllü, G.S.M. Rodríguez, B. Sahuran, M. Urgan, Improvement of gas sensing performance of TiO₂ towards NO₂ by nano-tubular structuring // *Sensor. Actuator. B Chem*. 2012. V. 169. P. 151-16.

53. Uczay F. et al. Optimizing hydrothermal synthesis of titanium dioxide nanotubes: Doehlert method and desirability function approach // *Journal of Nanoparticle Research*. 2024. V. 26. № 5. P. 1-20.

54. Tong X. et al. A fast response and recovery H₂S gas sensor based on free-standing TiO₂ nanotube array films prepared by one-step anodization method // *Ceramics International*. 2017. V. 43. №. 16. P. 14200-14209.

55. Elrahoumi R. et al. Doping-induced Ti³⁺ state and oxygen vacancies in TiO₂: A single-chip combinatorial investigation // *Materials Chemistry and Physics*. 2023. V. 308. P. 128283.

56. Xia T. et al. Vacuum-treated titanium dioxide nanocrystals: Optical properties, surface disorder, oxygen vacancy, and photocatalytic activities // *Catalysis Today*. 2014. V. 225. P. 2-9.

57. Alamelu K. et al. Biphasic TiO₂ nanoparticles decorated graphene nanosheets for visible light driven photocatalytic degradation of organic dyes // *Applied Surface Science*. 2018. V. 430. P. 145-154.

58. Боборико Н. Е., Свиридов Д. В. Синтез, структурные особенности и газочувствительные свойства высокодефектного диоксида титана // *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2020. № 2. С. 89-97.

59. Younis A. B. et al. Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles combined with geraniol and their synergistic antibacterial activity // BMC microbiology. 2023. V. 23. №. 1. P. 207.
60. Joost U. et al. Photocatalytic antibacterial activity of nano-TiO₂ (anatase)-based thin films: effects on Escherichia coli cells and fatty acids // Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. 2015. V. 142. P. 178-185.
61. Wu S. et al. Self-doping synthesis of nano-TiO₂ with outstanding antibacterial properties under visible light // Heliyon. – 2024.
62. Habib S. et al. Antibacterial and cytotoxic effects of biosynthesized zinc oxide and titanium dioxide nanoparticles // Microorganisms. 2023. V. 11. № 6. P. 1363.
63. Lukong V. T., Ukoba K., Jen T. C. Review of self-cleaning TiO₂ thin films deposited with spin coating // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2022. V. 122. №. 9-10. P. 3525-3546;
64. Katal R. et al. A review on the synthesis of the various types of anatase TiO₂ facets and their applications for photocatalysis // Chemical Engineering Journal. 2020. V. 384. P. 123384
65. Li W. et al. Metallorganic chemical vapor deposition and characterization of TiO₂ nanoparticles // Materials Science and Engineering: B. 2002. V. 96. №. 3. P. 247-253
66. Djerdj I. et al. Transmission electron microscopy studies of nanostructured TiO₂ films on various substrates // Vacuum. 2005. V. 80. №. 4. P. 371-378.
67. Kumar A., Pandey G. Different methods used for the synthesis of TiO₂ based nanomaterials: A review // Am. J. Nano Res. Appl. 2018. V. 6. №. 1. P. 1-10.
68. Simon A. P. et al. Synthesis of bioactive TiO₂ nanotubular thin films: Exploring biocompatibility and biocorrosion behavior in simulated body environments // Surface and Coatings Technology. 2023. V. 474. P. 130077.

69. Hulteen J. C., Martin C. R. A general template-based method for the preparation of nanomaterials // *Journal of materials chemistry*. 1997. V. 7. №. 7. P. 1075-1087.
70. Kozlovskiy A. et al. Structure and corrosion properties of thin TiO₂ films obtained by magnetron sputtering // *Vacuum*. 2019. V. 164. P. 224-232.
71. Dundar I. et al. TiO₂ thin films by ultrasonic spray pyrolysis as photocatalytic material for air purification // *Royal Society open science*. 2019. V. 6. №. 2. P. 181578.
72. Исмагилов З. Р. и др. Синтез и стабилизация наноразмерного диоксида титана // *Успехи химии*. 2009. Т. 78. №. 9. С. 942-955.
73. Kim N. R. et al. Surface Coating of titanium dioxide nanoparticles with a polymerizable chelating agent and its physicochemical property // *ACS omega*. 2023. V. 8. №. 21. P. 18743-18750.
74. Moongraksathum B., Chien M. Y., Chen Y. W. Antiviral and antibacterial effects of silver-doped TiO₂ prepared by the peroxo sol-gel method // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. 2019. V. 19. №. 11. P. 7356-7362.
75. Mironyuk I. F. et al. Methods of titanium dioxide synthesis // *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020. V. 21. №. 3. P. 462-477.
76. Marami M. B., Farahmandjou M., Khoshnevisan B. Sol-gel synthesis of Fe-doped TiO₂ nanocrystals // *Journal of electronic Materials*. 2018. V. 47. №. 7. P. 3741-3748.
77. Wiranwetchayan O. et al. Effect of alcohol solvents on TiO₂ films prepared by sol-gel method // *Surface and Coatings Technology*. 2017. V. 326. P. 310-315.
78. Sonawane R. S., Kale B. B., Dongare M. K. Preparation and photocatalytic activity of Fe-TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating // *Materials Chemistry and Physics*. 2004. V. 85. №. 1. P. 52-57.
79. Beldjebli O., Bensaha R., Panneerselvam P. Effect of both Sn doping and annealing temperature on the properties of dip-coated nanostructured TiO₂ thin

films // Journal of Inorganic and Organometallic polymers and materials. 2022. V. 32. №. 5. P. 1624-1636.

80. Nimalan T., Begam M. R. Physical and chemical methods: a review on the analysis of deposition parameters of thin film preparation methods // Int. J. Thin. Fil. Sci. Tec. 2024. V. 13. P. 59-66.

81. Сериков Т. М. и др. Влияние условий гидротермального синтеза на фотокаталитическую активность наностержней диоксида титана // Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. №. 4. С. 445-452.

82. Егельский И. В. и др. Характеризация и фотокаталитические свойства синтезированных при низких температурах наночастиц диоксида титана // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 11. №. 4. С. 108-122.

83. Zhao X., Liu M., Zhu Y. Fabrication of porous TiO₂ film via hydrothermal method and its photocatalytic performances // Thin Solid Films. 2007. V. 515. №. 18. P. 7127-7134.

84. Rajput R. B., Jamble S. N., Kale R. B. Solvothermal synthesis of anatase TiO₂ for the detoxification of methyl orange dye with improved photodegradation efficiency // Engineered Science. 2021. V. 17. P. 176-184.

85. Thapa R. et al. Anatase TiO₂ nanoparticles synthesis via simple hydrothermal route: Degradation of Orange II, Methyl Orange and Rhodamine B // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2012. V. 363. P. 223-229.

86. Баян Е.М. Физико-химические и технологические основы низкотемпературного получения полифункциональных металлооксидных наноматериалов: дис. ... д-р. техн. наук: 2.6.7. Технология неорганических веществ. Новочеркасск, 2023. 320 с.

87. Patil U. M. et al. Photosensitive nanostructured TiO₂ grown at room temperature by novel “bottom-up” approached CBD method // Journal of Alloys and Compounds. 2011. V. 509. №. 21. P. 6196-6199.

88. Liu G., Wang K., Hoivik N., Jakobsen H. Progress on free-standing and flowthrough TiO₂ nanotube membranes // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2012. V.98. P. 24-38.
89. Wu J. M. Low-temperature preparation of titania nanorods through direct oxidation of titanium with hydrogen peroxide // Journal of Crystal Growth. V.269. №2-4. 2004. P.347-355.
90. Stathatos E. et al. Formation of TiO₂ nanoparticles in reverse micelles and their deposition as thin films on glass substrates // Langmuir. 1997. V. 13. №. 16. P. 4295-4300.
91. Zhu Y., Li H., Koltypin Y., Hacoheh Y. R., Gedanken A. Sonochemical synthesis of titania whiskers and nanotubes // Chemical Communications. 2001. №24. P. 2616-2617.
92. Russo P. A. et al. Microwave-assisted coating of carbon nanostructures with titanium dioxide for the catalytic dehydration of D-xylose into furfural // RSC advances. 2013. V. 3. №. 8. P. 2595-2603.
93. Komarneni S., Rajha R. K., Katsuki H. Microwave-hydrothermal processing of titanium dioxide // Materials Chemistry and Physics. 1999. V. 61. №. 1. P. 50-54.
94. Zhang K. et al. Solvothermal synthesis of mesoporous TiO₂ with tunable surface area, crystal size and surface hydroxylation for efficient photocatalytic acetaldehyde degradation // Chemical Engineering Journal. 2023. V. 474. P. 145188.
95. Wang Y.L., Zhou M., He Y.X., Zhou Z.R., Sun Z.Z. In situ loading CuO quantum dots on TiO₂ nanosheets as cocatalyst for improved photocatalytic water splitting // J. Alloy. Compd. 2020. № 813. 152184.
96. Cai F.G., Chen X., Qiu L.X., Jiang L.L., Ma S.D., Zhang Q.Y., Zhao Y. Controlled hydrothermal synthesis and photoelectrochemical properties of Bi₂S₃/TiO₂ nanotube arrays heterostructure // J. Alloy. Compd. 2019. №808. 151770.

97. Sultana M. et al. Strategic development of metal doped TiO₂ photocatalysts for enhanced dye degradation activity under UV–Vis irradiation: A review // *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*. 2023. P. 100383.
98. Çağlar Yılmaz H. et al. Photocatalytic degradation of amoxicillin using Co-doped TiO₂ synthesized by reflux method and monitoring of degradation products by LC–MS/MS // *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2020. V. 41. №. 3. P. 414-425.
99. Medjaldi F. et al. Study of TiO₂, SnO₂ and nanocomposites TiO₂:SnO₂ thin films prepared by sol-gel method: Successful elaboration of variable–refractive index systems // *Materials Research Express*. 2020. V. 7. №. 1. P. 016439.
100. Cao S. et al. Size-and shape-dependent catalytic performances of oxidation and reduction reactions on nanocatalysts // *Chemical Society Reviews*. 2016. V. 45. №. 17. P. 4747-4765.
101. Li D. et al. Effects of particle size on the structure and photocatalytic performance by alkali-treated TiO₂ // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. №. 3. P. 546.
102. Bianchi C. L. et al. Photocatalytic degradation of acetone, acetaldehyde and toluene in gas-phase: Comparison between nano and micro-sized TiO₂ // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014. V. 146. P. 123-130.
103. Tian J. et al. Recent progress in design, synthesis, and applications of one-dimensional TiO₂ nanostructured surface heterostructures: a review // *Chemical Society Reviews*. 2014. V. 43. №. 20. P. 6920-6937.
104. Lin H. et al. Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2006. V. 68. №. 1-2. P. 1-11.
105. Li D. et al. Influence of morphology and interfacial interaction of TiO₂-Graphene nanocomposites on the visible light photocatalytic performance // *Journal of Solid State Chemistry*. 2020. V. 286. P. 121301.

106. Rosales M. et al. The influence of the morphology of 1D TiO₂ nanostructures on photogeneration of reactive oxygen species and enhanced photocatalytic activity // Journal of Molecular Liquids. 2019. V. 281. P. 59-69.

107. Wisitsoraat A., Tuantranont A., Cominiand E., Sberveglieri G., Wlodarski W. Gas-Sensing Characterization of TiO₂-ZnO Based Thin Film // IEEE SENSORS 2006, EXCO, Daegu, Korea /October 22-25, 2006, 964-967.

108. Gao Q., Si F., Zhang S., Fang Y., Chen X., Yang S. Hydrogenated F-doped TiO₂ for photocatalytic hydrogen evolution and pollutant degradation // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 16. P. 8011-8019.

109. Karakitsou K.E., Verykios X.E. Effects of altermvalent cation doping of TiO₂ on its performance as a photocatalyst for water cleavage // Journal of Physical Chemistry. 1993. V.97. P. 1184-1189.

110. Bally A.R., Korobeinikova E.N., Schmid P.E., L vy F., Bussy F. Structural and electrical properties of Fe-doped TiO₂ thin films // Journal of Physics D:Applied Physics. 1998. V.31. P. 1149-1154.

111. Furubayashi Y. et al. A transparent metal: Nb doped anatase TiO₂ // Applied Physics Letters. 2005. V.86. №22. P. 252101.

112. Gong X. et al. Introduction of cation vacancies and iron doping into TiO₂ enabling efficient uranium photoreduction // Journal of Hazardous Materials. 2022. V. 423. P. 126935.

113. Komaraiah D. et al. Structural, optical and photoluminescence studies of sol-gel synthesized pure and iron doped TiO₂ photocatalysts // Ceramics International. 2019. V. 45. №. 18. P. 25060-25068.

114. J. Yu, Q. Xiang, M. Zhou, Preparation, characterization and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-doped titania nanorods and first-principles study for electronic structures. // Appl. Catal. B Environ. 2009. V. 90. № 3–4. P. 595-602.

115. Su C. et al. Photocatalysis and Hydrogen Evolution of Al- and Zn-Doped TiO₂ Nanotubes Fabricated by Atomic Layer Deposition // ACS Applied Materials & Interfaces 2018. V.10. №39. P. 33287-33295.

116. Zhang J. et al. Photocatalytic removal of chromium (VI) and sulfite using transition metal (Cu, Fe, Zn) doped TiO₂ driven by visible light: Feasibility, mechanism and kinetics // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2019. V. 80. P. 23-32.

117. Fang W. et al. Zn-assisted TiO_{2-x} photocatalyst with efficient charge separation for enhanced Photocatalytic activities // The Journal of Physical Chemistry C. 2017. V. 121. №. 32. P. 17068-17076.

118. Benkara S., Zerkout S., Ghamri H. Synthesis of Sn doped ZnO/TiO₂ nanocomposite film and their application to H₂ gas sensing properties // Materials science in semiconductor processing. 2013. V. 16. №. 5. P. 1271-1279.

119. Sadek A. Z. et al. Nanoporous TiO₂ thin film based conductometric H₂ sensor // Thin Solid Films. 2009. V. 518. №. 4. P. 1294-1298.;

120. Zhao Y. et al. Solvothermal preparation of Sn⁴⁺ doped anatase TiO₂ nanocrystals from peroxo-metal-complex and their photocatalytic activity // Applied Catalysis B: Environmental. 2011. V. 103. №. 3-4. P. 436-443.

121. Mehraz S. et al. Large scale and facile synthesis of Sn doped TiO₂ aggregates using hydrothermal synthesis // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2019. V. 189. P. 254-262.

122. Kolesnik I. V., Lebedev V. A., Garshev A. V. Optical properties and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ doped by 3d-metal ions // Наносистемы: физика, химия, математика. 2018. Т. 9. №. 3. С. 401-409.

123. Piątkowska A., Szymański K., Mozia S. Effect of sulfur on the solar light photoactivity of TiO₂-based photocatalysts // Chemical Engineering Research and Design. 2023. V. 195. P. 721-731.

124. Yu W. et al. Enhanced visible light photocatalytic degradation of methylene blue by F-doped TiO₂ // Applied Surface Science. 2014. V. 319. P. 107-112.

125. Dozzi M. V. et al. Effects of photodeposited gold vs platinum nanoparticles on N, F-doped TiO₂ photoactivity: a time-resolved

photoluminescence investigation // The Journal of Physical Chemistry C. 2018. V. 122. №. 26. P. 14326-14335.

126. Mohamed M. A. et al. Photodegradation of phenol by N-Doped TiO₂ anatase/rutile nanorods assembled microsphere under UV and visible light irradiation // Materials Chemistry and Physics. 2015. V. 162. P. 113-123.

127. Teh C.M., Mohamed A.R. Role of titanium dioxide and ion doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenol compounds and dyes) in aqueous solutions: A review // Journal of Alloys and Compounds. 2011. V.509. P. 1648-1660.

128. Likodimos V. et al. Anion-Doped TiO₂ Nanocatalysts for Water Purification under Visible Light // Industrial & Engineering Chemistry Research. V. 52. № 39. 2013. P. 13957-13964.

129. Piątkowska A. et al. C-, N-and S-doped TiO₂ photocatalysts: a review // Catalysts. 2021. V. 11. №. 1. P. 144.

130. Mamaghani A. H., Haghghat F., Lee C. S. Role of titanium dioxide (TiO₂) structural design/morphology in photocatalytic air purification // Applied Catalysis B: Environmental. 2020. V. 269. P. 118735.

131. Kaushik R. et al. Transformation of 2-D TiO₂ to mesoporous hollow 3-D TiO₂ spheres-comparative studies on morphology-dependent photocatalytic and anti-bacterial activity // Microporous and Mesoporous Materials. 2019. V. 285. P. 32-42.

132. Sangeetha M. et al. Investigation on visible-light induced photocatalytic activity for pure, Ce: doped TiO₂ and B: Ce co-doped TiO₂ catalysts // Optik. 2024. V. 301. P. 171687.

133. Sultana R. et al. Enhanced photocatalytic activity in RhB dye degradation by Mn and B co-doped mixed phase TiO₂ photocatalyst under visible light irradiation // Surfaces and Interfaces. 2023. V. 42. P. 103302.

134. Yuan Z. et al. Influence of co-doping of Zn (II)+ Fe (III) on the photocatalytic activity of TiO₂ for phenol degradation // Materials Chemistry and Physics. 2002. V. 73. №. 2-3. P. 323-326.

135. Wang Q. et al. Anodic TiO₂ nanotube arrays co-sensitized by uniform Ag₂S and Sb₂S₃ nanoparticles as high-efficiency energy materials for solar cells and photocatalysts // *Ceramics International*. 2017. V. 43. №. 1. P. 507-512.
136. Tbessi I. et al. Effect of Ce and Mn co-doping on photocatalytic performance of sol-gel TiO₂ // *Solid State Sciences*. 2019. V. 88. P. 20-28
137. Wattanawikkam C., Pecharapa W. Structural studies and photocatalytic properties of Mn and Zn co-doping on TiO₂ prepared by single step sonochemical method // *Radiation Physics and Chemistry*. 2020. V.171. P. 108714.
138. Huang H. C. et al. Enhanced photocatalytic performance of anatase TiO₂ substitutionally co-doped with La and N // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2017. V. 170. P. 233-238.
139. Yu Y. et al. Room temperature ferroelectricity in donor-acceptor co-doped TiO₂ ceramics using doping-engineering // *Acta Materialia*. 2018. V. 150. P. 173-181.
140. Mathis J. E. et al. Enhanced visible-light absorption of mesoporous TiO₂ by co-doping with transition-metal/nitrogen ions // *MRS Online Proceedings Library (OPL)*. 2013. V. 1547. P. 115-119.
141. Niu X., Yan W., Shao C., Zhao H., Yang J. Hydrothermal synthesis of Mo-C co-doped TiO₂ and coupled with fluorine-doped tin oxide (FTO) for high-efficiency photodegradation of methylene blue and tetracycline: Effect of donor-acceptor passivated co-doping // *Applied Surface Science*. №466. 2019. P. 882-892
142. Liu D. et al. Enhanced visible light photoelectrocatalytic degradation of organic contaminants by F and Sn co-doped TiO₂ photoelectrode // *Chemical Engineering Journal*. 2018. V. 344. P. 332-341.
143. Ramandi S., Entezari M. H., Ghows N. Sono-synthesis of solar light responsive S–N–C–tri doped TiO₂ photo-catalyst under optimized conditions for degradation and mineralization of diclofenac // *Ultrasonics sonochemistry*. 2017. V. 38. P. 234-245.

144. Kumankuma-Sarpong J., Guo W., Fu Y. Advances of Metal Oxide Composite Cathodes for Aqueous Zinc-Ion Batteries // *Advanced Energy and Sustainability Research*. 2022. V. 3. №. 6. P. 2100220.
145. Mahajan S., Jagtap S. Metal-oxide semiconductors for carbon monoxide (CO) gas sensing: A review // *Applied materials today*. 2020. V. 18. P. 100483.
146. X. Li, J. Qian, J. Xu, Y. Sun, L. Liu, Synthesis and electrical properties of antimony-doped tin oxide-coated TiO₂ by polymeric precursor method // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2019. V. 98. P. 70-76.
147. J. Wu, C. Tang, H. Xu, W. Yan, Enhanced photoelectrochemical performance of PbS sensitized Sb-SnO₂/TiO₂ nanotube arrays electrode under visible light illumination // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. V. 633. P.83-91.
148. Wang K. et al. Hierarchical P-doped TiO₂ nanotubes array@ Ti plate: Towards advanced CO₂ photocatalytic reduction catalysts // *Ceramics International*. 2016. V. 42. №. 14. P. 16405-16411.
149. Pérez-González, M. et al. Sol-gel synthesis of Ag-loaded TiO₂ -ZnO thin films with enhanced photocatalytic activity. *J. Alloy. Compd.* 2019. V. 779. P. 908–917.
150. Sangchay, W. The Self-cleaning and Photocatalytic Properties of TiO₂ Doped with SnO₂ Thin Films Preparation by Sol-gel Method // *Energy Procedia*. 2016 V. 89. P. 170–176.
151. Martinez, A. I., Acosta, D. R. Effect of the fluorine content on the structural and electrical properties of SnO and ZnO-SnO thin films prepared by spray pyrolysis // *Thin Solid Films*. 2005. V. 483. № 1-2. P. 107–113.
152. Boyadjiev S. I. et al. TiO₂/ZnO and ZnO/TiO₂ core/shell nanofibers prepared by electrospinning and atomic layer deposition for photocatalysis and gas sensing // *Applied Surface Science*. 2017. V. 424. P. 190-197

153. Möls K. et al. Influence of phase composition on optical properties of TiO₂: Dependence of refractive index and band gap on formation of TiO₂-II phase in thin films // *Optical Materials*. 2019. V.96. P. 109335.

154. Dhivya Pushpa, M. et al. Influence of pyrolytic temperature on optoelectronic properties and the energy harvesting applications of high pressure TiO₂ thin films // *Vacuum*. 2019. V. 161. P.81–91.

155. Петров В. В., Варзарев Ю. Н. Исследование электрофизических свойств пленок ЦТС, сформированных на высоколегированных кремниевых подложках // *Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества*. 2020. С. 221-222.

156. Шалимова, К. В. Физика полупроводников : учебник / К. В. Шалимова. – 4-е изд., стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2010. – 384 с. – ISBN 978-5-8114-0922-8. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: [https:// e.lanbook.com/book/648](https://e.lanbook.com/book/648) (дата обращения: 28.03.2024).

157. Способ получения тонких прозрачных газочувствительных плёнок ZnO-TiO₂: пат. 2807491. Рос. Федерация №2023114148; заявл. 30.05.2023; опубл. 15.11.2023. Бюл. 32, с.15.

158. Волкова М.Г., Баян Е.М., Петров В.В., Синтез и исследование тонких пленок ZnO-TiO₂ // В сборнике: *Химия: достижения и перспективы. Материалы VI Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых*. 2021, с.500-501.

159. Aljaafari A. Effect of metal and non-metal doping on the photocatalytic performance of titanium dioxide (TiO₂): a review // *Current Nanoscience*. 2022. V. 18. №. 4. P. 499-519.

160. Zeer G. M. et al. Microstructure and phase composition of the two-phase ceramic synthesized from titanium oxide and zinc oxide. // *Science of Sintering*. 2018. № 50. P. 173-181

161. Petrov V.V., Volkova M.G., Ivanishcheva A.P., Tolstyak, G. V., Bayan E.M. Specificity of electrophysical and gas-sensitive properties of nanocomposite

ZnO–TiO₂ films formed by solid-phase pyrolysis // ChemPhysMater. 2024. V.3. №3, P.314-319.

162. Rambu A. P., Iftimie N., Rusu G. I. Influence of the substrate nature on the properties of ZnO thin films // Materials Science and Engineering: B. 2012. V. 177. №. 2. P. 157-163.

163. Gupta S. M., Tripathi M. A review of TiO₂ nanoparticles // chinese science bulletin. 2011.V. 56. P. 1639-1657.

164. Wei M. et al. Surface work function of transparent conductive ZnO films // Energy Procedia. 2012. V. 16. P. 76-80.

165. Волкова М.Г., Петров В.В., Баян Е.М., Оптические свойства тонких пленок Zn-TiO₂, сборник научных статей по материалам VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы»/ под ред. С.И.Левченкова, Ростова-на-Дону; Таганрог: издательство Южного федерального университета, с. 246-247.

166. N. Barsan, M. Hubner, U. Weimar, Conduction mechanisms in SnO₂ based polycrystalline thick film gas sensors exposed to CO and H₂ in different oxygen backgrounds // Sens. Actuators B Chem. 2011. V. 157. P. 510-517.

167. Yang H. A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms // Materials Research Bulletin. 2021. V. 142. P. 111406.

168. Volkova, M. G., Bayan, E. M., Petrov, V. V., Gulyaeva, I. A., & Chernyshev, A. V. Synthesis of TiO₂ thin films by a new low-temperature solid-phase pyrolysis technique // Functional Materials Letters. 2022. V. 15 № 5. P. 2251041.

169. Volkova M. G. et al. Structural properties of TiO₂-SnO₂ thin films prepared by new pyrolysis solid-phase method // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2021. V. 2086. №. 1. P. 012042.

170. Zhengtao Deng, Bo Peng, Dong Chen, Fangqiong Tang, and Anthony J. Muscat: A New Route to Self-Assembled Tin Dioxide Nanospheres: Fabrication and Characterization // *Langmuir*. 2008. V. 24. №19. P. 11089-11095.

171. Petrov V. V. Investigation of the gas molecules interaction features with the oxide gas-sensitive materials surface // *Nano Microsyst. Technol.* 2007. V. 1. P. 24-27.

172. Gulyaeva I. A. et al., Surface and electrophysical properties study of thin TiO₂-SnO₂ nanocomposite films // *St. Petersburg Polytechnic University Journal. Physics and Mathematics*. 2022 Vol. 15. No. 3.3. P. 265-270.

173. Volkova, M. G. et al. TiO₂-SnO₂ films: Synthesis by low-temperature pyrolysis and electrophysical properties // *Materials Today: Proceedings*. V. 52. P. 187-190.

174. de Mendonça V. R. et al. TiO₂-SnO₂ heterostructures applied to dye photodegradation: The relationship between variables of synthesis and photocatalytic performance // *Applied surface science*. 2014. V. 298. P. 182-191.

175. Ishchenko O. et al. TiO₂, ZnO, and SnO₂-based metal oxides for photocatalytic applications: principles and development // *Comptes Rendus. Chimie*. 2021. V. 24. №. 1. P. 103-124.

176. E.M.Bayan, T.G.Lupeiko, L.E.Pustovaya, M.G.Volkova, Synthesis and photocatalytic properties of Sn-TiO₂ nanomaterials // *Journal of advanced dielectrics*. 2020. Vol. 10. Nos. 1 & 2. P. 2060018 (10 pages).

177. S.M. Hassan, A. I. Ahmed, M. A. Manna, Structural, photocatalytic, biological and catalytic properties of SnO₂/TiO₂ nanoparticles // *Ceramics International*. 2018. V. 44. №6. P. 6201-6211.

178. M. Huang et al. Influence of preparation methods on the structure and catalytic performance of SnO₂-doped TiO₂ photocatalysts // *Ceramics International*. 2014. V. 40. P. 13305–13312.

179. P.D. Bhangé et al. Photocatalytic degradation of methylene blue on Sn-doped titania nanoparticles synthesized by solution combustion route // *Materials Research Bulletin*. 2016. V. 76. P. 264-272.

180. G.Yang, Z.Yan, T. Xiao, Preparation and characterization of SnO₂/ZnO/TiO₂ composite semiconductor with enhanced photocatalytic activity // Applied surface science. 2012. V. 258. P. 8704-8712.

181. H.Cao et al., Synthesis of TiO₂-N/SnO₂ heterostructure photocatalyst and its photocatalytic mechanism // Journal of Colloid and Interface Science. 2017. V. 486. P. 176-183.

182. Волкова М.Г., Баян Е.М. Влияние ионов Zn²⁺ на фазовые переходы диоксида титана в наноразмерном состоянии // Химия: достижения и перспективы: сборник научных статей по материалам IV Всероссийской студенческой научно-практической конференции / под ред. М. О. Горбуновой, Е. М. Баян. – Ростов-наДону ; Таганрог: Изд-во ЮФУ, 2019, стр.360-361.

183. Волкова М.Г., Баян Е.М. Термическая стабилизация анатаза ионами Zn²⁺ // Химия и химическое образование XXI века: сборник материалов V Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвященной Международному году Периодической таблицы химических элементов / Отв. ред.: С.В. Макаренко, Е.И. Исаева, Р.И. Байчурин. – СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2019, стр.99.

184. Баян Е.М., Волкова М.Г., Лупейко Т.Г., Фотокаталитический способ очистки сточных вод от красителей // Водные ресурсы в условиях глобальных вызовов: экологические проблемы, управление, мониторинг: сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции с международным участием в 2 томах: Южный федеральный университет. – Новочеркасск: Лик, 2023. С.238-241.

185. Волкова М.Г., Баян Е.М. Очистка вод с использованием наноматериалов на основе модифицированного TiO₂ // Водные ресурсы в условиях глобальных вызовов: экологические проблемы, управление, мониторинг: сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции с международным участием в 2 томах: Южный федеральный университет. – Новочеркасск: Лик, 2023. С.241-244.

186. Волкова М.Г., Баян Е.М. Получение и свойства наноматериалов на основе диоксида титана, допированного ионами цинка и фтора // Материалы XXII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 23–25 апреля 2019 г.): тезисы докладов. Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2019, С. 457.

187. E.M.Bayan et al. Zn–F co-doped TiO₂ nanomaterials: Synthesis, structure and photocatalytic activity. // Journal of Alloys and Compounds. 2020. V.822. P. 153662.

188. E.M. Bayan, T.G. Lupeiko, L.E. Pustovaya, M.G. Volkova, Synthesis and Photocatalytic Properties of Zinc and Fluorine Co-doped TiO₂ Nanoparticles. Abstracts & Schedule of the 2019 International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications” (PHENMA 2019). Publishing house for science and technology, Hanoi, Vietnam, 2019. P. 81.

189. Bayan E. M., L. E. Pustovaya, M. G. Volkova. Recent advances in TiO₂-based materials for photocatalytic degradation of antibiotics in aqueous systems // Environmental Technology & Innovation. 2021. V. 24. P. 101822.

190. Uzer E. et al. Vapor Deposition of Semiconducting Phosphorus Allotropes into TiO₂ Nanotube Arrays for Photoelectrocatalytic Water Splitting // ACS Appl. Nano Mater. 2019. V. 2. P. 3358-3367

191. Bayan E. M. et al. Effect of synthesis conditions on the photocatalytic activity of titanium dioxide nanomaterials // Nanotechnologies in Russia. 2017. V. 12. P. 269-275

192. Volkova M. G., Bayan E. M. Comparative Study of Photocatalytic Activities of Sn-or F-doped and Sn-F Co-doped TiO₂ Nanomaterials // In: Parinov, I.A., Chang, SH., Putri, E.P. (eds) Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications. PHENMA 2023. Springer Proceedings in Materials, V. 41. Springer, Cham. 2024, P. 48-55.

193. Bayan E. M. et al. Fluorine-doped titanium dioxide: Synthesis, structure, morphology, size and photocatalytic activity // Advanced materials:

techniques, physics, mechanics and applications. Springer International Publishing, 2017. P. 17-24.

194. Ancy K. et al. Visible light assisted photocatalytic degradation of commercial dyes and waste water by Sn–F co-doped titanium dioxide nanoparticles with potential antimicrobial application // *Chemosphere*. 2021. V. 277. P. 130247.

195. Shannon, R. D., Prewitt, C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 1969. V. 25 № 5. P. 925-946.

196. Benjwal P., Kar K.K. One-step synthesis of Zn doped titania nanotubes and investigation of their visible photocatalytic activity // *Mater. Chem. Phys.* 2015. № 160. P. 279-288.

197. Nguyen T.B., Hwang M.J., Ryu K.S. Synthesis and High Photocatalytic Activity of Zn-doped TiO₂ Nanoparticles by Sol-gel and Ammonia-Evaporation Method // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2012. № 33. P. 243-247.

198. Zhang D.F. Enhancement of the photocatalytic activity of modified TiO₂ nanoparticles with Zn²⁺, correlation between structure and properties // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2012. № 86. P. 489-494.

199. Bindhu M. R. et al., Environmental photochemistry with Sn/F simultaneously doped TiO₂ nanoparticles: UV and visible light induced degradation of thiazine dye // *Environmental Research*. 2022. № 207. P. 112108.

200. Jia C., Chen H. S., Yang P. Construction of hollow waxberry-like rutile-/anatase-TiO₂/SnO₂ towards enhanced photocatalysis // *Journal of industrial and engineering chemistry*. 2018. V. 58. P. 278-289.

201. Kaleji B. K., Sarraf-Mamoory R. Nanocrystalline sol–gel TiO₂–SnO₂ coatings: preparation, characterization and photo-catalytic performance // *Materials Research Bulletin*. 2012. V. 47. №. 2. P. 362-369.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. Акт о внедрении в НИР Института нанотехнологий, электроники и приборостроения

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Института нанотехнологий,
электроники и приборостроения
Южного федерального университета,
кандидат технических наук, доцент

А.А.Федотов

« 16 » сентября 2024 г.

АКТ

об использовании результатов, полученных при выполнении
диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата
химических наук Волковой Марии Геннадьевны в научно-
исследовательских работах кафедры техносферной безопасности и химии
института нанотехнологий, электроники и приборостроения
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»

Мы нижеподписавшиеся, зам. директора ИНЭП по научной работе, к.т.н., доцент Солодовник М.С. и зав. каф. ТБХ к.т.н., доцент Плугогаренко Н.К. составили настоящий акт в том, что результаты диссертационной работы ассистента кафедры общей и неорганической химии химического факультета Южного федерального университета Волковой М.Г. по теме «Синтез и свойства наноматериалов на основе TiO_2 , модифицированного Sn^{4+} , Zn^{2+} , F^- » использованы при выполнении гранта РФФИ №20-07-00653 по теме «Исследование способов модификации тонких нанокристаллических пленок и наноструктур оксидов олова, цинка и титана с целью улучшения их газочувствительных и каталитических свойств», выполняемого на кафедре техносферной безопасности и химии ИНЭП.

В частности, Волковой М.Г. разработан метод синтеза путем окислительного пиролиза абиеатов металлов и сформированы тонкие композитные пленки состава диоксид титана-оксид цинка и диоксид титана-диоксид олова. На основе композитных $0,5\text{ZnO}-99,5\text{TiO}_2$ пленок, полученных методом окислительного пиролиза, изготовлены чувствительные элементы сенсоров, обладающие высокой селективностью к диоксиду азота: коэффициент чувствительности, составляет 9,8 при воздействии 50 ppm диоксида азота.

Зам.директора ИНЭП
по научной работе, к.т.н., доцент

М.С. Солодовник

Зав. каф. ТБХ
к.т.н., доцент

Н.К. Плугогаренко

Приложение 2. Акт о внедрении в учебный процесс



УТВЕРЖДАЮ
Проректор по образовательной
деятельности и информационным
технологиям ЮФУ

П.В. Махно

«20» сентября 2024 г.

АКТ о внедрении в учебный процесс
результатов диссертационной работы
на соискание ученой степени кандидата химических наук
Волковой Марии Геннадьевны

Комиссия в составе:

Председатель – Распопова Елена Александровна, к.х.н., декан химического факультета Южного федерального университета (ЮФУ);

Члены комиссии:

Рыбальченко Ирина Владимировна, к.т.н., заместитель декана по учебной работе химического факультета ЮФУ, руководитель образовательной программы бакалавриата 04.03.01 – Химия;

Лисневская Инна Викторовна, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии химического факультета ЮФУ

составили настоящий акт в том, что результаты диссертации Волковой М.Г. на тему «Синтез и свойства наноматериалов на основе TiO_2 , модифицированного Sn^{4+} , Zn^{2+} , F^- », представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук, использованы в учебном процессе химического факультета ЮФУ при подготовке специалистов по направлению подготовки 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, бакалавров по направлению подготовки 04.03.01 Химия, что отражено в рабочих программах дисциплин «Синтез, свойства и применение наноматериалов», «Методика постановки химического эксперимента», а также применено в исследовательских работах студентов химического факультета ЮФУ.

По результатам диссертационной работы в соавторстве с научным руководителем, доцентом химического факультета ЮФУ Баян Е.М., опубликовано учебное пособие «Методы получения наноразмерных оксидных материалов» (2022), включенное в Российский индекс научного цитирования.

Ассистент Волкова М.Г. является руководителем студенческой научно-исследовательской лаборатории (СНИЛ) химического факультета ЮФУ «Химия для устойчивого развития», функционирующей с 2017 года и являющейся одной из лучших студенческих научных лабораторий химического факультета ЮФУ (в конкурсах СНИЛ: 2 место в 2023, 2022 и 2020 гг., 1 место в 2021 г.).

Председатель комиссии:

Декан химического факультета ЮФУ

Распопова Е.А.

Члены комиссии:

Заведующий кафедрой общей

и неорганической химии д.х.н., профессор

Лисневская И.В.

Заместитель декана по учебной работе,

руководитель ОП 04.03.01 – Химия, к.т.н.

Рыбальченко И.В.