

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Денисенко Андрей Викторович

**Синтез наноструктурированных материалов на основе
диоксида титана и меди для каталитических процессов**

05.17.01 Технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Михайличенко Анатолий Игнатьевич

Москва – 2020

Содержание

Список сокращений	6
Введение	7
Глава 1. Литературный обзор	14
1.1 Свойства диоксида титана.	14
1.2 Наноматериалы на основе диоксида титана	15
1.2.1 Анодный нанотрубчатый массив TiO_2	16
1.2.1.1 Механизм образования нанотрубок диоксида титана, полученных путем анодирования	18
1.2.1.2 Образование пустот между нанотрубками	21
1.2.1.3 Факторы, влияющие на образование нанотрубок диоксида титана	23
1.2.2 Применение нанотрубок диоксида титана	23
1.2.2.1 Фотокатализ на диоксиде титана	24
1.2.2.2 Увеличение фотокаталитической активности нанотрубок диоксида титана	27
1.2.2.3 Использование фотокатализатора на основе нанотрубок диоксида титана в органическом синтезе	33
1.2.2.4 Применение НТ TiO_2 в других областях науки и техники	35
1.3 Очистка от фенолов	37
1.3.1 Дистилляция	39
1.3.2 Адсорбция и экстракция	39
1.3.3 Электрохимическое окисление	42
1.3.4 Фентона и Фентоно-подобные процессы	43
1.3.5 Озонирование	45

1.3.6 Мембранные процессы	46
1.3.7 Биологическая очистка	47
1.3.8 Фотокаталитические процессы очистки от фенола	48
1.4 Постановка цели и задач	50
Глава 2. Экспериментальная часть	51
2.1 Материалы и реактивы	51
2.2 Методика синтеза пленок из НТ TiO ₂	52
2.2.1 Подготовка титана к анодированию	52
2.2.2 Анодирование титана	52
2.2.3 Кристаллизация	53
2.3 Методика синтеза Cu/ НТ TiO ₂ и Cu ₂ O / НТ TiO ₂	53
2.4 Методика получения пленок НТ TiO ₂ на полимерной подложке и НТ TiO ₂ отдельно от подложки	55
2.5 Методика травления НТ TiO ₂ /П (полимерная подложка)	57
2.6 Изучение морфологии, геометрических характеристик и элементного состава получаемых образцов	58
2.6.1 Исследование методом растровой электронной микроскопии	58
2.6.2 Исследование методом рентгенофлуоресцентного анализа	58
2.6.3 Просвечивающая электронная микроскопия	58
2.6.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	59
2.6.5. Рентгенофазовый анализ	59
2.7 Исследование фотокаталитических свойств	59
2.7.1 Исследование фотокаталитической активности в реакции окисления метиленового голубого	59

2.7.2 Исследование фотокаталитической активности в реакции окисления фенола.....	61
2.8 Методика измерения оптических свойств НТ TiO ₂ /П методом спектрофотометрии.....	62
2.9 Исследование методом газовой хроматографии	62
2.10 Атомно-абсорбционная спектроскопия	62
Глава 3. Результаты и их обсуждение	63
3.1 Влияние условий анодирования на параметры НТ	63
3.1.1 Оценка изменения температуры раствора в реакционной зоне в ходе анодирования при разнотемпературной системе терморегуляции	63
3.1.2 Влияние органической основы раствора анодирования	65
3.1.3 Влияние количества воды в растворе анодирования на свойства НТ	68
3.1.3.1 Анализ хроноамперных данных.....	68
3.1.3.2 Морфология и геометрические характеристики	71
3.1.3.3 Содержание фтора в НТ	74
3.1.3.4 Фотокаталитическая активность.....	75
3.1.4 Влияние концентрации фторида аммония в растворе анодирования на свойства НТ	77
3.1.4.1 Анализ хроноамперных данных.....	77
3.1.4.2 Морфология и геометрические характеристики	79
3.1.4.3 Содержание фтора в НТ	83
3.1.4.4 Фотокаталитическая активность.....	85
3.1.5 Влияние температуры анодирования на свойства НТ.....	86
3.1.5.1 Анализ хроноамперных данных.....	86

3.1.5.2 Морфология и геометрические характеристики	88
3.1.5.3 Содержание фтора в НТ	90
3.1.5.4 Фотокаталитическая активность	91
3.1.6 Влияние напряжения анодирования на свойства НТ	92
3.1.6.1 Анализ хроноамперных данных.....	92
3.1.6.2 Морфология и геометрические характеристики	93
3.1.6.3. Содержание фтора в НТ	96
3.1.6.4. Фотокаталитическая активность	97
3.2 Аналитический обсчет хроноамперных данных и подбор характеристик НТ TiO ₂ обеспечивающих максимальную ФК активность.	98
3.2.1 Аналитический обсчет хроноамперных данных	98
3.2.2 Подбор характеристик, обеспечивающих максимальную ФК активность катализатора на основе НТ TiO ₂	103
3.3 Получение композиционных медьсодержащих фотокатализаторов на основе НТ TiO ₂	106
3.3.1 Изучение элементного, химического и фазового состава композиционных катализаторов состава Cu ₂ O (Cu) / НТ TiO ₂	106
3.3.2 Изучение морфологии композиционных медьсодержащих катализаторов состава Cu ₂ O(Cu) / НТ TiO ₂	119
3.3.3 Исследование фотокаталитической активности образцов Cu/НТ TiO ₂ и Cu ₂ O/ НТ TiO ₂	126
3.4 Получение НТ TiO ₂ на эластичных подложках	138
3.4.1 Исследование повторного анодирования НТ TiO ₂	138
3.4.2 Исследование морфологии НТ TiO ₂ на полимерных подложках.	140
3.4.5 Исследование оптических свойств поглощения НТ TiO ₂ на полимерных подложках.	142

Выводы	144
Список литературы	146

Список сокращений

КМЦ – карбоксиметилцеллюлоза

НТ – нанотрубки

НТП – нанотрубчатое покрытие

ПБС – промежуточный барьерный слой

ПВС – поливиниловый спирт

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЛА – рентгенофлуоресцентный анализ

РФС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РФЭ – рентгено-фотоэлектронный

РЭМ – растровая электронная микроскопия

ФА – фотокаталитическая активность

ФК – фотокаталитический

Введение

На сегодняшний день наноструктурированные материалы на основе диоксида титана являются одними из самых исследуемых объектов в химической технологии. Интерес к подобным материалам обусловлен их уникальными свойствами и перспективами полифункционального применения. Диоксид титана является широкозонным полупроводником с повышенной химической стойкостью, отсутствием токсичности, малой стоимостью и высокой фотокоррозионной стойкостью, что важно для его применения в фотохимии и устройствах преобразования солнечной энергии [1-7].

Существуют различные методы получения наноструктур на основе диоксида титана, однако, с точки зрения соотношения простоты реализации и функциональности получаемого материала, наиболее многообещающим является метод электрохимического окисления титана (метод анодирования). При соблюдении определённых параметров, в результате анодирования образуется покрытие из нанотрубок (НТ) TiO_2 [8]. Путем изменения условий анодирования существует возможность управлять геометрией формируемых НТ TiO_2 на наноуровне в весьма узких диапазонах, что делает метод анодирования привлекательным с точки зрения практического использования. Спектр применения данного материала достаточно широк: от использования в области фотокаталитических (ФК) процессов до интеграции материала в современную микроэлектронику. В зависимости от области применения существуют лимитирующие свойства материала, которые влияют на эффективность его применения. Принимая это во внимание, установление связи между условиями получения, геометрическими характеристиками НТ TiO_2 и их свойствами является важным аспектом, обеспечивающим практическое применение данного материала. Несмотря на большое количество работ, посвященных электрохимическому получению и исследованию влияния параметров анодирования на морфологию, структуру и свойства НТ TiO_2 , весьма затруднительно сделать обобщающие выводы о

закономерностях формирования НТ TiO_2 . Различие результатов, вероятно, связано с тем, что в большинстве работ не учитывается фактор нагрева электролита, вызванного протеканием через него электрического тока. В связи с этим, выявление более точных закономерностей между параметрами анодирования и характеристиками получаемых НТ TiO_2 является актуальной задачей.

В последнее время активно изучаются фотокаталитические свойства НТ TiO_2 . Благодаря уникальной микроструктуре тубулярные формы TiO_2 проявляют более высокую фотокаталитическую активность, чем частицы TiO_2 других форм. Процесс фотокаталитического окисления органических загрязнителей в воде и воздухе является быстро развивающимся направлением, а также одним из самых перспективных в области очистки воды и воздуха. Особый интерес представляет применение фотокатализа для деструкции фенола и его производных в сточных водах предприятий. Кроме этого, повышенное внимание к фотокаталитическим системам обусловлено возможностью снижения энергоемкости процесса очистки при использовании солнечного света. Однако низкая квантовая эффективность и ограниченный диапазон спектральной чувствительности сильно тормозит широкое внедрение НТ TiO_2 в фотокаталитические процессы. Таким образом, в последнее время активно проводятся исследования, направленные на устранение данных недостатков пленок из НТ TiO_2 , получаемых анодированием титана.

Одним из наиболее популярных направлений улучшения фотокаталитических свойств НТ TiO_2 является создание гетероструктурных катализаторов на их основе, в которых достигается более эффективное разделение носителей заряда за счет р-п перехода, приводящее к повышению квантовой эффективности катализатора. В то же время нанесение полупроводниковых наночастиц, активных в видимом диапазоне солнечного спектра, способствует расширению спектра поглощения фотокатализатора.

В связи с этим создания новых перспективных фотокаталитических материалов на основе НТ TiO_2 с расширенным спектром поглощения является актуальным направлением развития технологий экологического профиля.

Научная новизна работы:

1. Впервые получены данные по влиянию параметров анодирования на характеристики НТ TiO_2 в условиях жесткого поддержания постоянной температуры в реакционной зоне, которые позволили сформулировать конкретные условия синтеза НТ, предназначенных для различных областей использования.
2. Установлено влияние метода и условий синтеза на структуру и свойства получаемых композитных материалов состава $\text{Cu}/\text{НТ TiO}_2$ и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{НТ TiO}_2$.
3. Исследованы фотокаталитические свойства новых композитных материалов состава $\text{Cu}/\text{НТ TiO}_2$ и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{НТ TiO}_2$ в реакции деструкции фенола в водной среде.
4. Впервые исследована деструкция фенола в системах $\text{Cu}/\text{НТ TiO}_2$ -фенол- H_2O_2 -вода и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{НТ TiO}_2$ -фенол- H_2O_2 -вода. Установлено, что добавление пероксида водорода в ФК систему в разы увеличивает скорость реакции деструкции фенола. Процесс окисления фенола в системах $\text{Cu}/\text{НТ TiO}_2$ -фенол- H_2O_2 -вода и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{НТ TiO}_2$ -фенол- H_2O_2 -вода описывается кинетическим уравнением первого порядка.

Практическая значимость работы:

1. Получен массив экспериментальных данных по влиянию условий анодирования на характеристики получаемых нанотрубок TiO_2 , на основе которых можно прогнозировать геометрические характеристики и свойства материала. Установлены пороговые значения характеристик нанотрубок, обеспечивающие достижения максимальной ФА катализатора на основе нанотрубчатого покрытия TiO_2 .
2. Разработан метод получения композиционных фотокатализаторов состава $\text{Cu}/\text{НТ TiO}_2$ и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{НТ TiO}_2$, проявляющих высокую активность в реакции окисления фенола в водной среде под воздействием света.

3. Разработана эффективная гетерогенная фотокаталитическая система деструкции фенола в водной среде с использованием композитного катализатора и добавки пероксида водорода, позволяющая достигнуть полной деструкции фенола за 1 час.

4. Создана методика получения эластичного композита из нанотрубок диоксида титана и полимерной подложки. Разработан метод оценки оптических свойств пленок из нанотрубок TiO_2 и композитов на их основе путем переноса покрытий с металлической основы на прозрачную полимерную подложку и измерение их оптических свойств при помощи спектрофотометра без приставки диффузного отражения. Созданный подход позволяет экспрессно оценить оптические свойства без использования дорогостоящего оборудования и сложных математических моделей.

Объекты и методики исследования

В данной работе объектом исследования являлись наноструктурированные материалы на основе диоксида титана и меди для каталитических процессов. При выполнении работы были применены современные методы анализа, такие как: растровая и просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ и рентгенофазовый анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, оптическая спектрофотометрия, атомно-абсорбционная спектроскопия и газовая хроматография. Были разработаны оригинальные методики синтеза композиционных медьсодержащих катализаторов на основе покрытий из нанотрубок диоксида титана для фотокаталитических процессов, а также методика переноса нанотрубчатых покрытий/массивов с сохранением уникальной геометрии и структуры на полимерные подложки. Разработан метод оценки оптических и фотокаталитических свойств получаемых материалов.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования влияния параметров анодирования на свойства и геометрические характеристики получаемых НТ TiO_2 в условиях контроля температуры раствора с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$.
2. Методика синтеза композиционных наноструктурированных медьсодержащих фотокатализаторов на основе покрытий из НТ TiO_2 . Влияние условий синтеза на их свойства и фотокаталитическую активность.
3. Результаты исследования состава, морфологии, структуры и свойств, композиционных наноструктурированных медьсодержащих фотокатализаторов на основе покрытий из НТ TiO_2 .
4. Результаты исследования деструкции фенола в системах $\text{Cu}/\text{НТ TiO}_2$ -фенол- H_2O_2 -вода и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{НТ TiO}_2$ -фенол- H_2O_2 -вода.
5. Методика переноса НТ TiO_2 на полимерный носитель с сохранением уникальной геометрии.
6. Методика оценки оптических свойств получаемых материалов и результаты исследования оптического поглощения НТ TiO_2 на полимерном носителе.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоял в участии в постановке цели и задач исследования, разработке методик синтеза материалов, разработке методик проведения экспериментов, проведении и интерпретации результатов экспериментов, формулировании научных положений и выводов. А также в подготовке материалов к публикации и апробации результатов исследований.

Апробация работы

По материалам работы были представлены доклады на : Всероссийской молодёжной конференции с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов» (ХТФН, Москва 2015), 11,12 и 13 Международном конгрессе молодых учёных по химии и химической технологии (МКХТ – 2015, 2016, 2017 Москва), VI Всероссийской конференции по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи

(НАНО 16, ИМЕТ РАН, Москва, 2016), XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием) (ФХиТНМ, ИМЕТ РАН, Москва, 2017), Всероссийской молодёжной конференции с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов» (ХТФН, Москва 2017),

Публикации:

1. Mikhailichenko A., Denisenko A., Morozov A., Yablonovsky E., Abin R., Vasiliev A. Synthesis of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ Composite Photocatalysts for Wastewater Treatment // Ecology and Industry of Russia. 2020. V.24. №3. p.34-38.(Scopus)

2. Mikhailichenko A., Morozov A., Denisenko A., Designing and preparing a thin-film photocatalyst from titanium dioxide nanotubes codoped with nitrogen and fluorine // Theoretical foundations of chemical engineering. 2019. V.53. №4. p.632-637.(Scopus)

3. A. N. Morozov, A. V. Denisenko, A. I. Mihaylichenko, M. Yu. Chayka, Influence of Electrolyte Composition on Morphology of Titanium Dioxide Films Obtained by Titanium Anodization in a Circulated Mixing Cell // Nanotechnologies in Russia.2019. V.14. №9. p.444-450.(Scopus)

4. Денисенко А.В., Морозов А.Н., Михайличенко А.И., Яблоновский Е.В., Абин Р.К. Фотокаталитическое окисление фенола в водной среде на медьсодержащих нанотрубчатых покрытиях диоксида титана // Вода: Химия и Экология. 2019. № 7-9. Стр. 96-101.

5. Денисенко А.В., Морозов А.Н. Михайличенко А.И. Получение покрытий из нанотрубок TiO_2 методом анодирования титана в электролитах на основе этиленгликоля с различным содержанием воды // Успехи в химии и химической технологии: Сборник научных трудов. Москва. 2015. Т. XXIX. № 3. Стр.71-73

6. Денисенко А.В., Морозов А.Н. Михайличенко А.И. Влияние напряжения анодирования на структурные характеристики получаемых нанотрубок TiO_2 // Сборник трудов Всероссийской молодежной конференции

с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов». Москва, 2015. Стр.73 - 74

7. Денисенко А.В., Пекарева Н.В. Морозов А.Н. Михайличенко А.И. Влияние концентрации фторид-ионов на морфологию пленок TiO_2 , получаемых анодированием титана в водноэтиленгликолевых растворах // Успехи в химии и химической технологии: Сборник научных трудов. Москва. 2016.Т. XXX. № 3. Стр.92-94

8. Денисенко А.В., Морозов А.Н. Михайличенко А.И. Пленочный фотокатализатор на основе нанотрубок TiO_2 для процессов очистки воздушной среды // Сборник материалов VI Всероссийской конференции по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи. Москва. 2016. Стр.206-207

9. Денисенко А.В., Морозов А.Н. Михайличенко А.И. Пленочный фотокатализатор с пространственно упорядоченной наноструктурой для глубокого окисления фенола в водной среде// Сборник материалов международной конференции со школой и мастер-классами для молодых ученых. под ред. Е. В. Юртова. «Химическая технология функциональных наноматериалов». Москва. 2017.Стр. 89-91

10. Денисенко А.В., Морозов А.Н., Михайличенко А.И. Получение наноструктурированного диоксида титана методом анодирования титана во фторидсодержащих растворах электролита на основе этиленгликоля, формамида и глицерина. // Успехи в химии и химической технологии: Сборник научных трудов. Москва. 2017. Т. XXXI. № 6. Стр.96-98

11. Денисенко А.В. Влияние концентрации фторида аммония в растворе электролита анодирования титана на фотокаталитическую активность наноструктурированного диоксида титана // Сборник материалов XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов» (с международным участием). Москва. 2017.Стр.450-452

Материалы диссертационной работы опубликованы в 11 работах, в том числе в 4 изданиях, входящих в перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, в том числе 3 входящих в международные реферативные базы Scopus, Web Of Science.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Свойства диоксида титана.

Диоксид титана – высший оксид титана, в природе наиболее распространенное соединение титана [9], встречается в форме трех минералов: рутила, анатаза и брукита, представляющих из себя полиморфные модификации, отличающиеся различным кристаллическим строением [4]. Чистый диоксид титана не имеет окраску, за счет этого мелкодисперсный TiO_2 используют в качестве белого пигмента [10]. Рутил и анатаз обладают тетрагональной кристаллической сингонией, брукит - орторомбической [4, 10].

В элементарной ячейке рутила содержится две молекулы TiO_2 , атомы титана расположены по вершинам и центре ячейки, атомы кислорода находятся на диагоналях базисных плоскостей и на перпендикулярных к базисным диагоналям, проходящим через центр ячейки. В решетке рутила атом титана окружен шестью атомами кислорода в виде деформированного октаэдра [4]. Анатаз также представляет собой кислородные октаэдры с атомами титана в центре. Октаэдры анатаза отличаются от рутиловых только расстоянием между атомами. За счет более плотной упаковки в ячейке анатаза содержится 4 молекулы TiO_2 . В бруките атомы кислорода образуют искаженную четырехслойную плотнейшую упаковку. Атомы титана находятся в октаэдрических пустотах. Октаэдр TiO_6 , имеет общие ребра с двумя соседними [4]. Плотность аморфного TiO_2 полученного искусственным путем составляет $4.190 \div 4.215$ г/см³, в зависимости от условий получения [10].

Термодинамической устойчивой формой является рутил [10]. В интервале температур от 100 до 1850 °С при нормальном давлении наблюдается только превращение анатаза и брукита в рутил.

Оксид титана не растворим в воде и кислотах, за исключением плавиковой. В горячей концентрированной серной кислоте образует сульфат титана, который, однако, невозможно выделить в чистом виде [9].

1.2 Наноматериалы на основе диоксида титана

Существуют различные методы получения наноматериалов на основе TiO_2 с различными типами морфологий, включая нанотрубки, наностержни, нанопорошки и нановолокна [11]. К данным методам относятся гидротермальный [11-15], сольвотермальный [16-20], метод химического осаждения из газовой фазы [21-24], темплатный метод [25-28], золь-гель метод [29-33] и метод электропрядения [34-39]. Синтезированные материалы уже продемонстрировали свою эффективность в различных областях науки и техники, но в большинстве своем они представляют собой порошкообразные субстанции, что негативно сказывается на технологичной эффективности и стоимости процессов, основанных на использовании данных материалов. Дополнительным недостатком порошкообразных материалов является большой разброс по размерам (по причине агломерации частиц в ходе синтеза и хранения), а также сложное аппаратное и технологическое оформление процесса получения наноматериалов с управляемыми размерами и свойствами. Электрохимическое анодирование во многих случаях является относительно простым способом синтеза наноструктурированных материалов с широким спектром применения [40-42], из-за возможности контроля геометрии, размеров и свойств наноразмерных трубок, путем вариации условий получения в широком диапазоне. Например, в фотокатализе [43] или в создании электродов для фотоэлектрохимических устройств [44]. Для фотокаталитических и фотоэлектрохимических процессов важно разделение свободных фотогенерированных носителей заряда. Для одномерных

наноструктур существует проблема вывода носителей заряда к поверхности материала [11].

Уникальный механизм электропроводности нанотрубок (НТ) диоксида титана, полученных методом анодирования, заключающийся в способности электрона мигрировать («соскальзывать») вдоль стенки нанотрубки, является решением этой проблемы [45].

Нанотрубки, полученные методом анодирования, обладают высокой степенью упорядоченности и узким распределением по размерам, тем самым открывается возможность создания на их основе детекторов, мембран, носителей катализаторов и допантов в топливных элементах и так далее. По этой причине наиболее перспективным подходом к созданию наноматериалов на основе диоксида титана является анодное окисление титана.

1.2.1 Анодный нанотрубчатый массив TiO_2

Впервые доказательство самоупорядочивания наноструктуры было получено для оксида алюминия в 1936 году Руммелем. На рисунке 1.1 продемонстрирована микрофотография скола покрытия оксида алюминия, полученного методом анодирования [46].

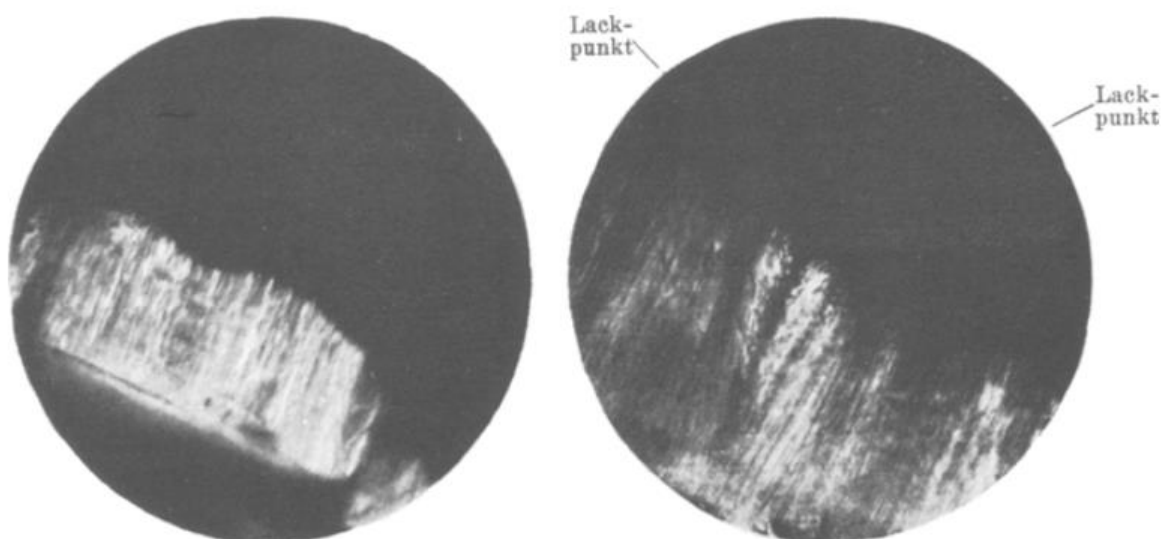


Рисунок 1.1 – Микрофотография скола покрытия оксида алюминия, полученного методом анодирования [46]

Однако, первые сообщения о самоорганизующихся образованиях нанотрубок TiO_2 датируются 1999 годом из работы Цвиллинга [8]. С того момента ведутся усовершенствование методики и подбор условий анодирования с целью получения нанотрубок диоксида титана с определенными геометрическими характеристиками и свойствами.

В результате естественной эволюции исследований сформировались условные 4 «поколения» нанотрубчатых массивов диоксида титана [47]: 1 – полученные в водных растворах фторидсодержащего электролита, 2 – полученные на основе водных буферных растворов с добавкой фторидсодержащих солей, 3 – полученные в растворах на основе органических растворителей с добавкой фторидсодержащих солей, 4 – в растворах, не содержащих фторид ионов.

Первое поколение нанотрубок было получено с использованием кислых водных электролитов, содержащих плавиковую кислоту [48, 49], что приводило к образованию трубок, которые обладали значительной неоднородностью, «шероховатыми» стенками и ограниченной длиной 1 мкм. Несмотря на введение добавок других неорганических кислот [50], увеличение напряжения и продолжительности анодирования, длина нанотрубок не превышала 1 мкм [51].

Экспериментально значимые улучшения упорядоченности были достигнуты путем введения рН-медиаторов [52] или использования в качестве источника фторид ионов фторидов щелочных металлов [53, 54], чаще всего фторида аммония [55-57]. Затем были предприняты попытки синтеза нанотрубок в электролите с заменой фторид ионов на хлорид ионы. Однако, так как хлорид ионы заменяют кислород в кристаллической решетке диоксида титана, получение качественной упорядоченной структуры невозможно. Нанотрубки, полученные в хлоридсодержащих электролитах, не обладали упорядоченностью и узким распределением по размерам, а также должной степенью однородности [58].

Использование неводных электролитов в значительной степени повысило длину получаемых нанотрубок, существенно расширило возможные текстурные характеристики. В 2005 году одной из первых работ, где был использован неводный электролит, стала работа [59], где авторы исследовали анодирование титана во фторидсодержащем электролите на основе смеси диметилсульфоксида (ДМСО) и этанола, в результате были получены упорядоченные массивы нанотрубок диоксида титана длиной около 2.3 мкм. С течением времени исследователи по всему миру убеждались, что анодирование во фторидсодержащих электролитах на органической основе открывает более широкие перспективы в разнообразии структуры, морфологии, геометрических характеристик и свойств. Анодирование в органических растворах открыло перспективы модификации нанотрубок непосредственно в момент синтеза. В дальнейшем различные органические растворители и их комбинации были использованы в качестве основы для получения анодных нанотрубчатых массивов TiO_2 . Граймс с коллегами [60] в 2007 году получали массивы нанотрубок диоксида титана длиной до 220 мкм с использованием органических растворителей в качестве основы раствора анодирования, включая диметилсульфоксид, формамид, этиленгликоль и N – метилформамид [60]. Было высказано предположение, что «ключом» к получению массивов нанотрубок большей длины является минимизация содержания воды в анодирующей ванне до 5 масс.% и менее [61].

Несмотря на длительную историю изучения и большое количество публикаций по тематике анодного получения нанотрубчатой структуры диоксида титана, механизм образования нанотрубок окончательно не выявлен.

1.2.1.1 Механизм образования нанотрубок диоксида титана, полученных путем анодирования

Образование анодного оксида представляет собой процесс окисления металлического анода кислородсодержащими ионами и переноса ионов под действием электрического поля. Основным источником кислородсодержащих

ионов является расщепление воды под действием электрического поля, а миграция ионов контролируется градиентом поля через оксидный слой в соответствии с уравнением 1.1:

$$I = A \cdot e^{BF} = A \cdot e^{B\Delta U/d} \quad (1.1)$$

где I – сила тока, ΔU – напряжение на толщине оксидного слоя d , определяющее электрическое поле ($F = \Delta U / d$), а A и B - экспериментальные константы [62, 63].

При постоянном напряжении и нерастворимости оксида, процесс роста затухает, в связи с падением градиента поля. В итоге движущей силы недостаточно, чтобы обеспечить миграцию ионов через барьерный оксидный слой и процесс роста завершается. В результате чего образуется компактный оксидный слой определенной толщины [62]. Таким образом, определенная степень растворимости оксида в электролите необходима для обеспечения непрерывного роста и образования трехмерных структур [64]. В случае анодирования во фторид содержащих электролитах это достигается путем химического растворения оксида, с дальнейшим комплексообразованием ионов $[\text{TiF}_6]^{2-}$.

Побочной реакцией во время анодирования является образование кислорода на поверхности анода. Однако авторы работы [65] утверждают, что при устойчивом процессе анодирования вклад реакции образования кислорода может быть проигнорирован.

В процессе анодирования в растворе, где оксидный слой медленно растворяется, образуется дуплексный слой оксида с пористым слоем на компактном барьерном слое. Толщина компактного барьерного слоя остается постоянной при динамическом равновесии между растворением барьерного слоя оксида на границе электролит/оксид и окислением титана на границе оксид/Ti. Ключевым фактором в процессе первоначального формирования отдельной морфологии нанотрубки авторы работ [64, 66] считают накопление сжимающего напряжения на ранней фазе анодирования. Механический стресс

создается путем увеличения объема в процессе окисления металла в оксид и может быть усилен электростатическими силами поля. В отсутствие растворения анодного оксида механическое напряжение сколлапсировано по всему объему. После того, как начинается образование неравномерности поверхности и растворение оксида, отдельные области проявляют тенденцию к усиленному локализованному растворению из-за усиления градиента поля, за счет уменьшенной толщины барьерного слоя [67]. Тем самым, любые дефекты в оксидном слое или на границе оксид/Ti инициируют образование пор [68].

Согласно теории химического растворения под действием поля (ТХР)(«field assisted dissolution») лимитирующей стадией анодирования является диффузия компонентов из пространства оксид – электролит в пространство оксид – металл, так как скорость электрохимической стадии несравнимо мала в сравнении с диффузией ионов в электролите и в оксидной пленке. На следующем этапе происходит образование пор из зародышей. На завершающем этапе анодирования происходит рост нанотрубок в длину. В работе [69] авторы проводят электрохимические исследования, которые доказывают, что лимитирующей стадией является диффузия компонентов.

Исследователи из Манчестерского Университета во время работы над изучением процесса образования нанопористого анодного оксида алюминия подвергли сомнению теорию химического растворения под действием поля, тем самым высказав смелое предположение об ином механизме формирования и роста нанопористых анодных оксидов алюминия [70]. Garcia-Vergaga [71] и его коллеги предположили, что образование самоорганизующейся наноструктуры оксида алюминия происходит в результате вязкого течения оксида под действием электрического поля [71]. После образования барьерного слоя на первой стадии анодирования происходит диффузия ионов через барьерный оксидный слой, ионы металла диффундируют из пространства металл/оксид в пространство оксид/электролит, а ионы кислорода и кислородсодержащих соединений диффундируют в реакционную

зону пространства металл/оксид из электролита. В результате образования оксида в пространстве металл/оксид происходит деформация барьерного слоя таким образом, что только что образованный оксид металла становится новым барьерным слоем. В итоге масса оксида металла мигрирует в сторону, тем самым образуя желоб, с дальнейшей эволюцией в пору, повсеместно происходит «течение» оксида от центра поры к краю, тем самым происходит рост поры в длину [67, 72, 73].

1.2.1.2 Образование пустот между нанотрубками

Механизм образования пустот между соседними порами, с дальнейшей эволюцией в нанотрубчатую структуру, является актуальным вопросом для исследователей. Ряд авторов [65,73-75] утверждает, что помимо оксидов титана, в процессе анодирования образуются гидроксиды титана переменного стехиометрического состава. В процессе разложения гидроксидов на оксид и воду происходит сжатие объема, тем самым образуются пустоты между соседними нанотрубками. Однако, авторы работ [76, 77] объясняют образование пустот между нанотрубками наличием слоя, насыщенного фторид ионами. При более высокой скорости миграции фторид ионов на дне нанотрубок и в стенках образуется слой, насыщенный фторидом. Поэтому границы между стенками подвержены интенсивному растворению из-за высокого содержания фторид ионов.

Образование соединительных «гребешков» (ребер) вокруг нанотрубок до сих пор четко не прояснено. Авторы работы [68] утверждают, что «гребешки» представляют собой образование оксидов на границе титана из-за прерывистого доступа электролита между нанотрубками. В работе [68] предлагают подход для ингибирования образования гребешков (ребер) путем введения дополнительного барьерного слоя (промежуточный барьерный слой (ПБС)), который образуется при анодировании в электролите, не содержащем фторид ионы. Для создания промежуточного барьерного слоя авторами [68]

был использован электролит на основе этиленгликоля, содержащий 0.4 масс.% щавелевой кислоты и 3 об.% воды.

Как видно на рисунке 1.2, в результате создания промежуточного барьерного слоя, в ходе повторного анодирования образуются нанотрубки с гладкой текстурой внешней стенки.

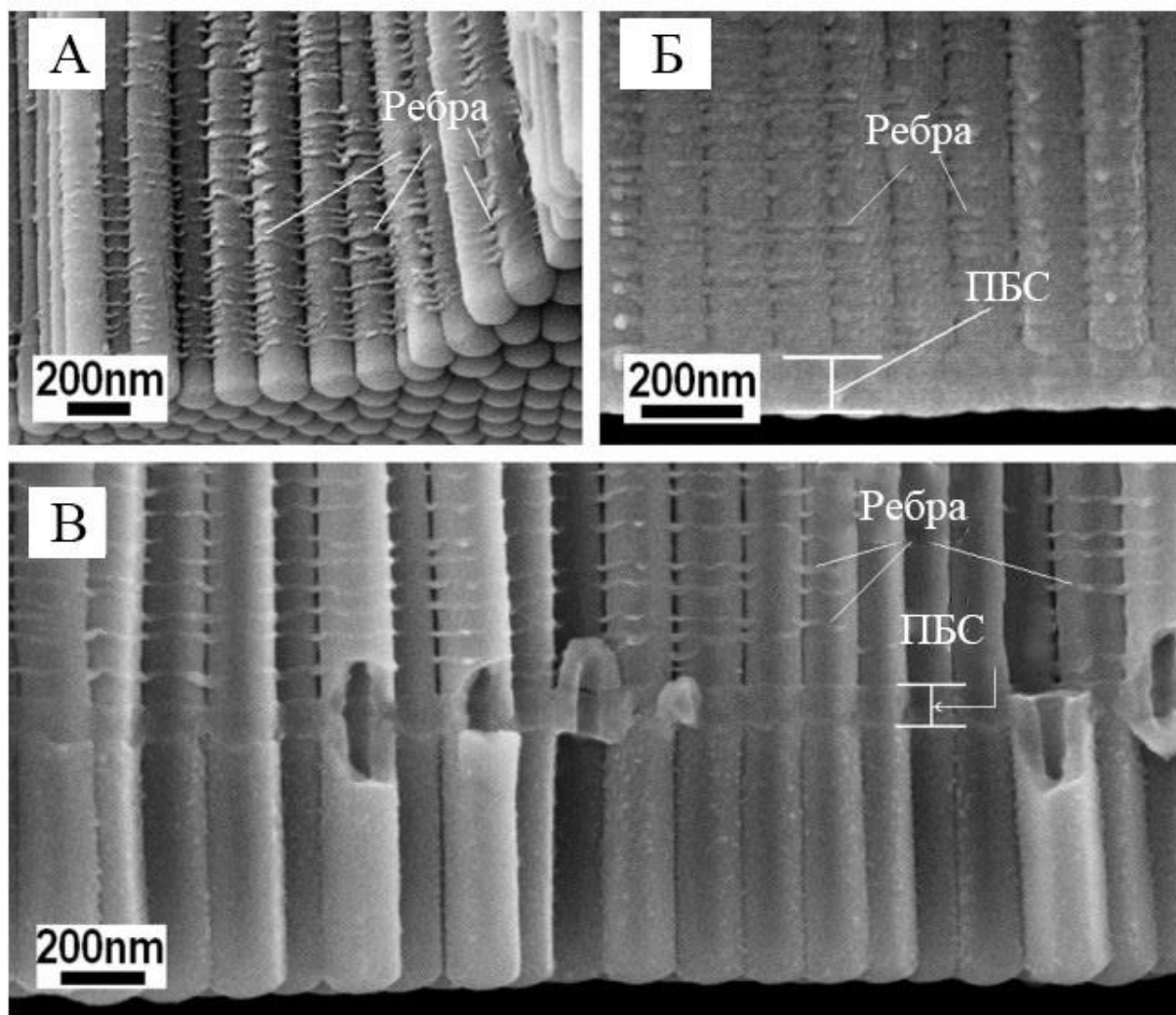


Рисунок 1.2 – Микрофотографии среза покрытия из НТ: А – ребристая текстура внешней стенки нанотрубок, Б – ПБС на дне нанотрубок, В – ПБС в середине нанотрубок, где ПБС – промежуточный барьерный слой

Авторы работы [68] утверждают, что промежуточный барьерный слой блокирует попадание электролита в пространство между нанотрубками, следовательно, тем самым образование ребер вокруг нанотрубок прекращается. Авторы [68] резюмируют, что ребра представляют собой

образование оксидов на границе титана из-за прерывистого доступа электролита между нанотрубками.

1.2.1.3 Факторы, влияющие на образование нанотрубок диоксида титана

Как было указано выше, существует возможность управлять геометрическими характеристиками и морфологией нанотрубчатых массивов на наноуровне путем регулирования определенных параметров анодирования. В мире насчитывается большое количество публикаций по данной тематике [78-82], однако существуют противоречивые данные по этому вопросу, которые в основном связаны с отличием условий получения. В связи с этим, при исследовании одного и того же параметра у разных авторов формируются противоречивые, а иногда и противоречащие друг другу зависимости. Например, в работе [83] изменение концентрации фторида аммония в электролите в диапазоне $0.1 \div 0.5$ масс. % не влияет на величину диаметра нанотрубок, а в работе [84] изменение концентрации фторида аммония в том же диапазоне приводит к увеличению диаметра почти в 2 раза.

Зачастую, при исследовании одного и того же параметра, авторы используют электролиты совершенно разной природы, либо остальные условия анодирования не контролируются. Самой частой причиной, является исследование анодного процесса при комнатной температуре и несоблюдении температурного постоянства процесса, что приводит к расхождению в результатах и ошибочным суждениям.

1.2.2 Применение нанотрубок диоксида титана

Наноструктурированное покрытие TiO_2 (в частности нанотрубчатое)-перспективный материал для использования в качестве носителя катализатора в топливных элементах [85], в качестве фотокатализатора для очистки воды и воздуха [86] и фотолиза воды [87]. Отсутствие токсичности диоксида титана открывает возможность использования нанотрубчатого покрытия TiO_2 (НТП TiO_2) в медицине: в качестве имплантов с возможностью доставки лекарственных средств [88], в биоимплантологии в качестве электродов для

биосовместимых имплантируемых суперконденсаторов [89]. Благодаря полупроводниковым свойствам существует возможность создания на основе НТ TiO_2 сенсорных устройств [90], преобразователей солнечной энергии [91], а также использование данного материала в процессах фотокаталитического синтеза и деструкции веществ [92, 93]. Для каждой области применения НТ TiO_2 необходимы определенные структурные свойства, морфологические параметры и геометрические характеристики. В связи с этим, изучение механизма формирования, а также исследование взаимосвязи условий получения и параметров нанотрубок TiO_2 является актуальной задачей.

1.2.2.1 Фотокатализ на диоксиде титана

Фотокатализ - ускорение химической реакции под действием света в присутствии фотокатализатора. Фотокаталитическая активность в такой реакции зависит от способности катализатора создавать пары электрон-дырка, которые образуют свободные радикалы, вступающие во вторичные реакции [94].

За последние десятилетия фотокаталитические реакции с использованием TiO_2 вызвали огромный научный и технологический интерес. Термин фотокатализ может быть использован для любого полупроводника, где свет с характерной длиной волны ($h\nu > E_{\text{шзз}}$) используется для генерации носителей зарядов (электронно-дырочного типа), которые затем мигрируют на поверхность полупроводника и реагируют с адсорбированными веществами на материале [95]. Количество лучистой энергии, достигшее поверхности земли за год, составляет $33.5 \cdot 10^{20}$ кДж [96]. Количество энергии, заключенное в запасах минерального сырья, составляет $29.3 \cdot 10^{18}$ кДж. Следовательно, особую важность приобретает преобразование энергии солнечного излучения в фотокаталитических процессах, в частности, получение водорода при фотолизе воды. На Земле имеются огромные запасы водных ресурсов. В процессе образования моля воды из водорода и кислорода ($\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) выделяется энергия в виде теплоты 285.3 кДж. Расчеты авторов [97]

показывают, что при образовании 2000 км^3 воды (объем воды океана глубиной 1 км и площадью $40 \times 50 \text{ км}^2$) выделяется энергия в виде теплоты $31.66 \cdot 10^{18}$ кДж, согласно [97], это количество энергии примерно такое же, сколько может быть получено при переработке разведенного количества минерального топлива [97]. В настоящее время водород привлекает большое внимание, как экологически чистое топливо. Еще в 1972 г. Фуджишима и Хонда показали [98], что под действием света на полупроводниковых катализаторах происходит фотолиз воды с выделением водорода и кислорода [99].

При любой форме и морфологии TiO_2 фотокаталитический процесс состоит из последовательных стадий. Если TiO_2 освещается светом с энергией, значение которой выше ширины его запрещенной зоны, электроны (e^-) переходят из валентной зоны в зону проводимости, оставляя дырки (h^+) в валентной зоне [95]. Носители заряда рекомбинируют или мигрируют на поверхность полупроводника и реагируют с адсорбированными частицами. Независимо от того, может ли происходить перенос электронов по фазовой границе, возможность реакции определяется энергетическим положением валентной зоны и зоны проводимости на поверхности полупроводника относительно уровня окислительно-восстановительных потенциалов адсорбированных веществ [95, 100].

Чтобы произошло окисление фотовозбужденными «дырками», в растворе должны находиться вещества, окислительно - восстановительный потенциал которых энергетически ниже зоны проводимости полупроводника. Для восстановления электронами в растворе должны находиться вещества, окислительно - восстановительный потенциал которых энергетически выше края валентной зоны полупроводника [100]. В отсутствие органических веществ для выхода электронов в водной среде наиболее важными захватными агентами являются H^+ и O_2 . В случае H^+ происходит образование H_2 , а в случае O_2 могут быть образованы супероксидные радикалы [101]. Для выхода дырок основным путем является реакция OH^- или разложения воды. Необходимо обратить внимание, что H_2O_2 генерируется переносом дырки из валентной

зоны, который образует $\text{OH}\cdot$ [101]. Также важно отметить, что дырка, взаимодействуя с водой, может непосредственно образовывать $\text{OH}\cdot$ радикалы [101]. Гидроксил радикалы способны окислять широкий диапазон неорганических и органических соединений. Фактически, большинство органических соединений могут быть окислены радикалами $\text{OH}\cdot$ полностью до CO_2 и H_2O .

Как уже отмечалось выше, существуют различные подходы синтеза наноструктур диоксида титана. Тем не менее, основной недостаток использования любой порошковой формы в фотокатализе заключается в том, что, либо фотокаталитические процессы должны проводиться в суспензии катализатора (что требует удаление фотокатализатора из раствора) или фотокатализатор должен быть иммобилизован на носитель путем компактирования или спекания, что приводит к случайной ориентации частиц на подложке. Напротив, массивы нанотрубок TiO_2 , которые перпендикулярно ориентированы и непосредственно имеют контакт с проводящей поверхностью, могут быть получены анодированием металлического Ti . Для анодных самоорганизующихся нанотрубок ключевым моментом является то, что они синтезированы непосредственно на подложке, то есть никакого процесса иммобилизации не требуется. Также, в ходе синтеза может быть достигнуто контролируемое легирование элементами через подложку, путем создания сплавов титана различной природы с их дальнейшим анодированием [102]. Определенные химические или электронные градиенты, а также соединения могут быть внедрены в структуру нанотрубок. В результате, анодные структуры могут быть использованы не только в статических фотокаталитических реакторах, но и, что более важно, в качестве фотоанодов в фотоэлектрохимических процессах. Среди вышеперечисленных аспектов наиболее важным моментом для фотокатализа является то, что в нанотубулярных структурах облегчается разделение зарядов. Электроны и дырки пространственно разделены внутри стенки трубки: электроны концентрируются в стенке нанотрубки и мигрируют к металлической

подложке, в то время как дырки выходят на поверхность в пространство оксид/электролит [103].

В фотоэлектрохимических или фотокаталитических процессах с использованием нанотрубчатых массивов важным аспектом является глубина проникновения света [101]. Согласно работам [103, 104] в нанотрубках TiO_2 жесткое ультрафиолетовое (УФ) излучение поглощается на сотни нанометров трубчатого слоя, тогда как мягкий УФ проникает порядка микрометров. Следует отметить, что геометрия нанотрубок может сильно влиять на их оптические свойства [87, 103-105]. По сравнению с другими оксидными полупроводниками TiO_2 обладает относительно высокой электропроводностью (длительное время «жизни» электрона в анатазе TiO_2) [106]. Однако, в нанотрубках TiO_2 время жизни носителей во многом зависит от наличия структурных дефектов, геометрии и морфологии материала. [104, 106, 107]. Что касается фотоэлектрохимических процессов, то электропроводность является одним из ключевых факторов, поскольку фотогенерированные электроны должны мигрировать по нанотрубкам на токоподвод. На фотокаталитическую активность нанотрубок диоксида титана влияют топография нанотрубок, морфология внешней стенки [43, 104] и другие факторы [103]. В связи с этим, контроль и подбор оптимальных условий синтеза нанотрубок диоксида титана для применения в фотокатализе является актуальной задачей. Несомненно, нанотрубчатый массив уже зарекомендовал себя как перспективный материал в фотокаталитических процессах, однако, для практического применения необходима дальнейшая модификация материала с целью увеличения фотокаталитической активности. Существует несколько подходов реализации данной задачи.

1.2.2.2 Увеличение фотокаталитической активности нанотрубок диоксида титана

Одним из методов увеличения фотокаталитической активности диоксида титана является допирование материала. TiO_2 может быть допирован

углеродом [108], атомами азота [109], бором [110], серой [111] или фтором [112].

Одним из способов допирования нанотрубок является термическая обработка (отжигом) материала в соответствующей среде, то есть для допирования углеродом необходим отжиг в атмосфере CO или ацетилене, для допирования азотом - термообработка в NH_3 , для S в H_2S .

Наиболее уникальной особенностью для анодных нанотрубок TiO_2 является то, что они могут быть допированы методом анодирования однородного сплава TiX (т. е. сплава титана (Ti) с легирующей примесью (X)). Обычно подложку для анодирования получают путем плавления чистого Ti и легирующей примеси, или сплав получают путем вытеснения Ti легирующим металлом [102].

Кроме того, сообщается, что допирование TiO_2 может происходить путем ионного включения в структуру из электролита во время анодирования (например, фосфора путем анодирования в электролите, содержащем фосфат ионы [113], или азота в электролите, содержащем ионы аммония [114]) Для нанотрубок, полученных в органических электролитах, углерод-допирование может происходить из-за разложения органического электролита под приложенным напряжением, при этом у данного материала наблюдается усиление поглощения света в видимой области [108]. В работе [115] было показано, что Pt- и N-легированные нанотрубки обеспечивают более высокую активность в реакции получения H_2 , чем наночастицы TiO_2 . В работе [116] приводятся данные по улучшению фотокаталитических свойств катализатора смешанного типа. Катализатор представляет собой пленку из золя, состоящего из TiO_2 и SiO_2 , на стеклянной подложке. Модификацию авторы проводили путем допирования образцов ионами Co^{2+} и F^- . В результате допирования фотокаталитическая активность материала увеличивается в 3 раза, авторы связывают рост активности при допировании кобальтом и фтором с улучшением эффективности поглощения света, а также с уменьшением рекомбинации зарядов [116].

Нанесение на нанотрубки TiO_2 наночастиц различной природы (металлы, полупроводники, полимеры) часто используется для улучшения фотокаталитических свойств из-за образования гетеропереходов и сенсбилизации. Нанесение подходящих поверхностных веществ, увеличивает перенос заряда из объема материала на поверхность. Наночастицы металла на поверхности TiO_2 создают эффект поверхностного плазмона, который приводит к усилению локального электрического поля вблизи частиц металла и, таким образом, позволяют более эффективно удерживать заряд. Методы нанесения частиц на нанотрубки TiO_2 достаточно многообразны и включают осаждение из жидкой фазы [117], физическое осаждение из паровой фазы, спин-покрытие [118], метод ионного наслаивания [119] и реакции электроосаждения [120, 121].

На рисунке 1.3. изображена схема, иллюстрирующая механизм переноса заряда в композитных материалах с образованием различного типа гетероперехода с целью улучшения разделения генерированных зарядов [122]. Как видно на рисунке 1.3, существуют различные подходы к созданию гетеропереходов на поверхности фотокатализаторов. Тем самым, частицы различной природы могут быть использованы в качестве материала для нанесения.

Частичное нанесение наночастиц благородных металлов (таких как, Au, Ag, Pt, Pd,) на нанотрубки TiO_2 очень часто проводится для достижения сокаталитических эффектов. В работе [123] показано, что наноматериалы на основе TiO_2 проявляют высокие каталитические свойства в процессе окисления 4-хлорфенола. Наиболее оптимальные фотокаталитические свойства показали композиты с нанесенными наночастицами золота. Частицы золота были нанесены на поверхность TiO_2 гидротермальным методом. Авторы [123] объясняют увеличение ФК активности тем, что на наночастицах золота образуется концентрат активных групп с большим окислительно-восстановительным потенциалом на поверхности.

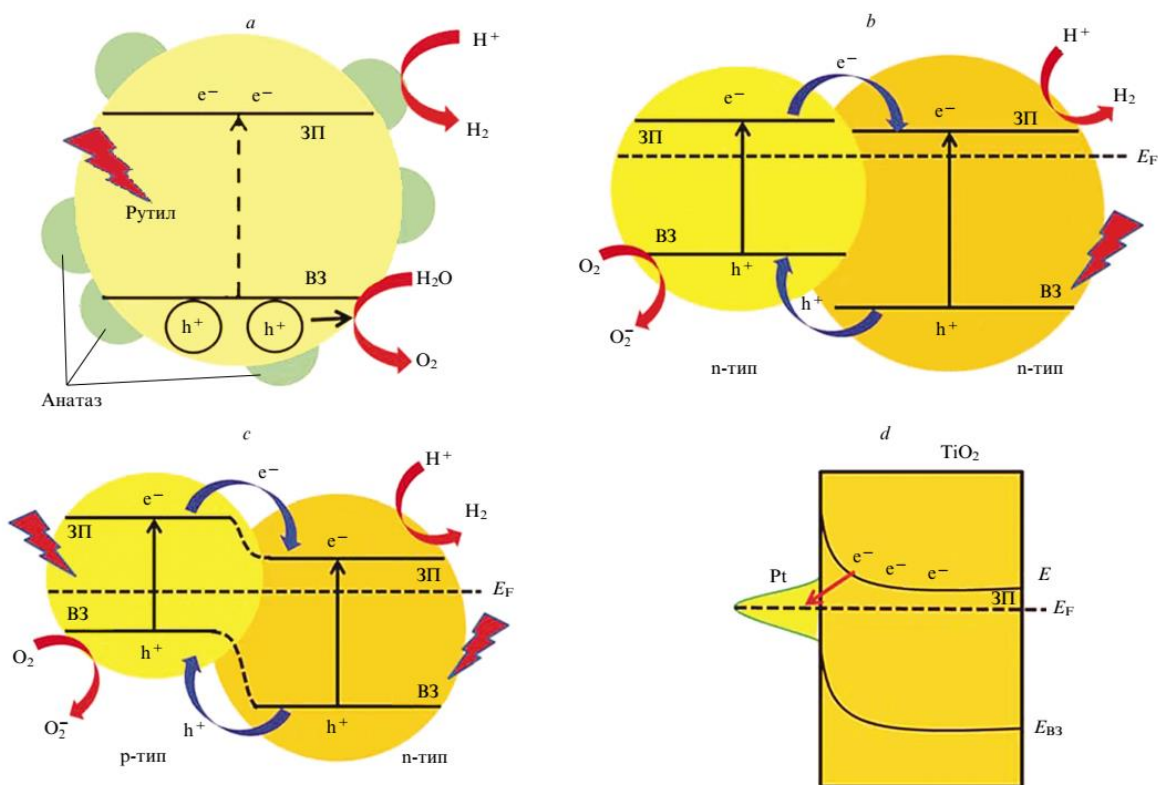


Рисунок 1.3 – Схема переноса фотогенерированных зарядов в композитных материалах с различными типами гетеропереходов, где а – межфазовый переход; б – n-n переход; с – p-n переход; d – переход Шоттки [122]

Нанесение частиц металлов (в особенности платиновой группы) улучшает фотокаталитические свойства. Активность увеличивается за счет снижения рекомбинации носителей заряда в полупроводнике, по причине того, что у металла и полупроводника различные значения уровня Ферми, поэтому электрон из полупроводника мигрирует на металл, тем самым частицы металла являются коллекторами электронов, а также вблизи контакта металл-полупроводник возникает барьер Шоттки.

В работе [117] авторы утверждают, что вольфрамowo-медные сенсибилизированные пленки нанотрубок TiO_2 на титановой подложке, используемые в качестве фотоанодов в фотоэлектрохимическом (ПЭС) устройстве расщепления воды для получения водорода, демонстрируют более высокую эффективность в сравнении с нанотрубчатым покрытием диоксида

титана. Авторы связывают это с расширением диапазона поглощения света в видимой области, а также с увеличением абсорбции света покрытиями и более эффективным разделением фотогенерированных носителей путем совместной сенсбилизации наночастиц Cu и W. Авторы работы [117] утверждают, что преимущества таких фотоанодов - простота синтеза, высокая активность в видимой области света и высокая стабильность.

Путем импульсного режима анодирования (импульсное изменение тока путем периодического отключения) в работе [124] были получены упорядоченные массивы нанотрубок TiO_2 с «рифлёной» морфологией. Затем на образцы были нанесены частицы ZnS с использованием сольвоотермального метода с использованием микроволнового излучения. Нанесение наночастиц ZnS привело к увеличению активности покрытий в фотоэлектрохимической реакции расщепления воды, а также благодаря тому, что анизотропная морфология обладает участками захвата заряда с ловушками, фототок, наблюдаемый для реакции расщепления воды, увеличился на 80 %. Значительные различия в электропроводящих свойствах и механизме перемещения зарядов по стенке нанотрубок между гладкими и «рифленными» нанотрубками TiO_2 рассмотрены в работе [124]. Авторами [124] был смоделирован механизм переноса заряда с использованием импедансной спектроскопии, эквивалентная электрическая схема нанотрубок диоксида титана с различной морфологией представлена на рисунке 1.4. Продемонстрировано, что углубления могут являться ловушками зарядов, снижая степень рекомбинации.

В работе [125] авторы утверждают, что присутствие наночастиц CuO увеличивает значение фототока, скорость генерации H_2 путем расщепления воды в фотоэлектрохимическом устройстве и улучшает эффективность преобразования солнечной энергии в химическую.

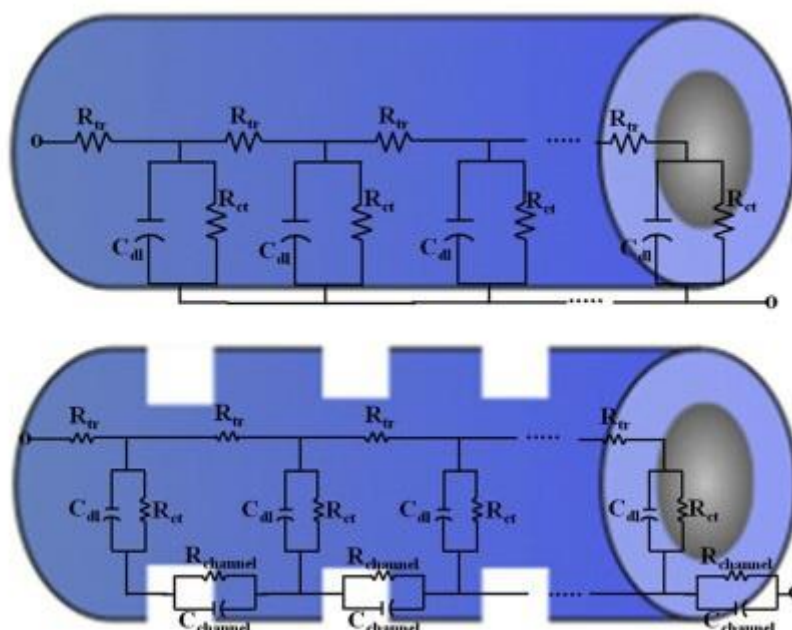


Рисунок 1.4 – Эквивалентная электрическая схема нанотрубок диоксида титана с различной морфологией стенки гладкая и ребристая, соответственно [124]

В основном CuO присутствует в виде наночастиц в несколько нанометров, нанесенных на внутренние стенки нанотрубок TiO_2 . Авторы [125] показывают, что присутствие наночастиц CuO индуцирует эффективность преобразования потока света в электрический ток в диапазоне 300-340 нм. В работе [125] резюмируется, что увеличение рабочих характеристик в процессе расщепления воды в основном связано с генерацией p-n-перехода между наночастицами CuO и НТ TiO_2 при освещении, что повышает плотность фототока за счет активизации разделения заряда, а также присутствие CuO способствует сдвигу запрещенной зоны материала от 3.2 до 2.8 эВ.

Одним из наиболее перспективных методов для создания p-n гетеропереходов для твердотельных устройств преобразования солнечной энергии на основе TiO_2 является осаждение Cu_2O [126]. Получаемый полупроводник p-типа, благодаря высокому уровню зоны проводимости Cu_2O , перспективен как материал для увеличения скорости деструкции метиленового голубого на нанопорошках диоксида титана. Другие распространенные узкозонные полупроводники (CdS , CdSe , PbS) также

являются перспективными допантами к диоксиду титана [127-129]. CdS и CdSe имеют значения запрещенной зоны 2-2.4 эВ [130] (то есть поглощают видимый свет) и имеют положение зоны проводимости, которое позволяет переводить возбужденные электроны в зону проводимости TiO₂ (действовать как эффективный сенсibilизатор).

Поверхность нанотрубок TiO₂ может быть модифицирована широким спектром органических веществ. В частности, карбоксилаты, силаны, фосфонаты или гидроксамовые кислоты могут иметь хорошую адгезию на поверхности TiO₂ [131]. Применение метода хелатирования для фотоэлектрохимических устройств, сенсibilизированных красителем, приводит к улучшению фотоэлектрохимических характеристик. Авторы предполагают, что это связано с уменьшением агрегации красителя по сравнению с фотоэлектрохимическими устройствами, полученными с использованием стандартных методов. Хотя, карбоксилаты обычно являются предпочтительной функциональной группой в чувствительных солнечных батареях, но из-за слабого переноса заряда обычно используют силаны или фосфонаты. Если фосфонатные слои подвергаются воздействию УФ-излучения, происходит разрушение органических молекул до неорганических соединений, присоединенных к TiO₂ [132, 133]. В контексте фотокатализа, эти разветвленные молекулы могут быть использованы для фотокаталитического высвобождения носителей заряда.

1.2.2.3 Использование фотокатализатора на основе нанотрубок диоксида титана в органическом синтезе

Основным препятствием для использования фотокаталитических реакций в целях синтеза органических веществ, является присущие фотокаталитическим процессам отсутствие селективности [134]. Что связано не только со специфичностью генерируемых видов активных частиц (например, OH· радикалов), но также с отсутствием контроля времени взаимодействия материала с адсорбированным веществом [134]. В отношении

последнего аспекта определенные морфологии нанотрубок и нанотрубчатых покрытий демонстрируют многообещающие перспективы. В частности, использование проточных мембран, которые сочетают в себе размерно-селективные свойства с возможностью контроля времени реакции, путем варьирования длины нанотрубок, может проложить путь к высокоселективным фотореакторам. В настоящее время такие мембраны обладают самоочищающимися свойствами [135].

Возможно, высокий потенциал данного направления заключается в использовании фотогенерированных электронно-дырочных пар для реакций на основе окислительно-восстановительного или радикального синтеза органических веществ [134]. Однако, до сих пор сообщалось лишь о небольшом числе успешных попыток в данной области. В значительной степени это связано с тем, что возникает большая вариативность путей реакции в момент фотоиндуцированного обмена электрона или дырки между TiO_2 и органической молекулой [136, 137].

Широкий спектр радикальных частиц может быть образован в валентной зоне или зоне проводимости TiO_2 , что приводит к низкой степени селективности и, следовательно, к большому разнообразию продуктов реакции. Для коммерческих наночастиц TiO_2 , основные подходы к повышению селективности реакции основаны на оптимизации подбора растворителей для регулирования времени жизни и видообразования радикалов. Концептуально совершенно другой подход заключается в изменении электронных свойств фотокатализаторов и его наноструктурной геометрии.

В работе [134] нанотрубки TiO_2 , легированные Ru, использовались для изменения селективности фотокаталитической реакции. Для фотокаталитического окисления толуола в зависимости от электронных свойств TiO_2 (анатаза, рутила) могут быть достигнуты кардинально разные основные продукты реакции, и некоторые нецелевые пути реакции могут быть полностью ограничены [134]. Этот эффект основан на изменениях

электронных свойствах для Ru-модифицированных нанотрубок. Этот пример иллюстрирует, как можно выгодно использовать изменение электронных уровней в комбинации с геометрическими особенностями нанотрубок TiO_2 и конструктивных особенностей реактора, обеспечивающих большой потенциал для дальнейших исследований [134].

1.2.2.4 Применение НТ TiO_2 в других областях науки и техники

Использование нанотехнологий для медицины - это область, имеющая значительный потенциал для локализованных систем доставки лекарств. Для носителей из нанопористых или нанотрубчатых структур TiO_2 гарантирована соответствующая ниша в технологии доставки лекарств. Благодаря простоте синтеза, контролю образования, механической прочности, химической инертности, высокой степени загрузки лекарственным средством, высокой площади поверхности, и так далее [138-141]. На процесс доставки лекарств влияют различные факторы, такие как молекулярный размер частиц лекарственных веществ, заряд, скорость растворения и коэффициент диффузии, размеры нанотрубок, химия заряда и поверхности, а также межфазное взаимодействие молекул лекарственного средства и поверхности нанотрубок [139, 142]. Исследования из нескольких групп подтвердили, что выход лекарственного средства из нанотрубок значительно связан с их размерами [142, 143]. В работе [144] авторы демонстрируют, что время высвобождения лекарственного средства возрастает с увеличением длины нанотрубки от 25 до 100 мкм и фиксированным диаметром 110 нм.

В настоящее время спрос на высокую стабильность и чувствительность в газодетекторах является популярной темой исследования из-за развития систем мониторинга газа. Нанотрубки TiO_2 могут быть перспективными материалами для использования в газовых датчиках из-за их свойств, связанных с их высокой чувствительностью к различным типам газов [145]. Так, в работе [146] указано, что водород может быть обнаружен датчиками на основе НТ TiO_2 , в которых достигается диапазон чувствительности между мкА

и МА с низким потреблением энергии и высокой надежностью. Авторы работы [147] сообщили, что использование нанотрубок TiO_2 в качестве датчиков газообразного водорода эффективно при нанесении на них наночастиц Pd. Другие вещества, такие как аммиак (NH_3) [145] и окись углерода (CO) [146], а также этанол [148] и глюкоза [149] могут быть идентифицированы с использованием нанотрубок TiO_2 .

Как отмечалось выше, получение нанотрубчатых мембран, а также перенос анодных нанотрубчатых массивов на подложки различной природы, является перспективным направлением. В работе [150] показано, что нанотрубчатые массивы на стекле FTO демонстрируют эффективность преобразования солнечной энергии, превышающую тот же параметр на нанотрубчатых покрытиях диоксида титана на титановой подложке. В работе [151] полное отделение нанотрубок было достигнуто с применением повторного процесса анодирования образцов после термической кристаллизации. Повторное анодирование авторы проводят специфичным напряжением, равным 160 В в течение 30 с. После того, как НТ отделились от металлического субстрата, пленку промывали в этаноле, а затем в воде, при механическом усилии происходит отделение мембраны.

Среди различных компонентов, используемых в системах топливных элементов, протонообменные мембраны (ПОМ) имеют ключевое значение. В последние годы добавление неорганических наноматериалов в матрицу полимерной мембраны все чаще встречается в литературе [152, 153]. Добавка наночастиц неорганических гидрофильных оксидов и гетерополикислот расширяют протонопроводящие каналы мембраны, тем самым улучшая протонную проводимость [153]. Среди неорганических материалов особый интерес для разработки композиционных материалов, согласно [152, 154, 155], представляют металлы или оксиды металлов, фосфаты циркония, гетерополикислоты, глины. Активно исследуются мембраны на основе модифицированных перфторированных полимеров, содержащих гидрофильные оксиды металлов, такие как диоксид кремния (SiO_2) [154],

диоксид титана (TiO_2) [156], диоксид циркония (ZrO_2) [157], диоксид церия (CeO_2) [158] и гетерополикислоты, такие как фосфорновольфрамовая кислота и кремниевая кислота. Авторы ряда работ [156, 159, 160] указывают, что добавка частиц диоксида титана существенно улучшает механические свойства, протонную проводимость, а также термическую устойчивость. За счет гидрофильности, частицы TiO_2 способны удерживать воду в каналах мембраны, тем самым повышая температуру эксплуатации и протонную проводимость [161]. В работах [159, 162] указывается, что наночастицы TiO_2 обладают армирующим эффектом, тем самым увеличивая износостойкость и допустимые механические напряжения на систему. Pinar и соавторы [163] изучали влияние различных количеств микроразмерного TiO_2 (кристаллической фазы анатаза), диспергированного в мембрану из полибензимидазола (PBI). Li и др. [164] разработали метод получения мембран, содержащих модифицированные нанотрубки TiO_2 , полученные гидротермальным методом, с поверхностно-присоединенными аминогруппами.

1.3 Очистка от фенолов

На фоне роста производственных мощностей наблюдается тенденция увеличения загрязнения природных вод. Рост содержания органических загрязнителей, в том числе фенолов, в воде оказывает влияние на живые организмы не только своей токсичностью, но и значительным изменением соотношения биогенных элементов и растворенных газов (кислорода, углекислого газа). В связи с этим, экологическое состояние регионов, расположенных вблизи предприятий нефтеперерабатывающей, лесохимической, коксохимической и лакокрасочной промышленности, резко ухудшается [165]. Например, в сточных водах этих предприятий содержание фенола может значительно превышать уровень ПДК [165], который составляет 0.001 мг/л [166]. Подобная ситуация обусловлена тем, что существующие

методы и подходы очистки воды в химической промышленности недостаточно эффективны для решения возросших проблем.

Фенол (C_6H_5OH) – простейший представитель класса фенолов. В природе распространены и другие фенольные соединения, в том числе полифенолы. Фенол широко используется в химической промышленности в процессах получения многих химических соединений (красителей, пластических масс, фармацевтических препаратов). Фенол ядовит, является промышленным загрязнителем и токсичен для животных, человека и микроорганизмов. Относится к высокоопасным веществам (Класс опасности II). Сточные воды, в которых присутствует фенол, плохо поддаются биологической очистке. Фенол легко всасывается в кровь через кожу и слизистую, впоследствии оседая в почках, печени и сердце [167].

Есть несколько трудностей связанных с очисткой сточных вод от загрязнений фенолом. Многие способы глубокой очистки являются капиталоемкими и ресурсозатратными, а также для их реализации необходимы дефицитные реагенты. Методы очистки условно разделяют на две группы: регенеративные и деструктивные. Деструктивные методы обезвреживания сточных вод от растворенного фенола – окислительные методы, термоокислительные, электрохимическое окисление [168]. Применение регенеративных методов позволяет помимо очистки извлекать фенолы. К таким методам относится перегонка, ректификация, экстракционная очистка, адсорбция, ионообменная очистка, обратный осмос, ультрафильтрация [169].

Однако, не все методы позволяют проводить очистку от фенолов до уровня ПДК и ниже с приемлемыми капитальными затратами. В связи с этим поиск эффективных способов очистки сточных вод от фенолов по-прежнему актуален.

1.3.1 Дистилляция

Дистилляционные технологии удаления фенолов из воды - паровая дистилляция, требующая больших энергозатрат. Паровая или азеотропная дистилляция основана на относительной летучести фенола. На выпарных установках очищают ежегодно свыше 10 млн м³ фенолсодержащих сточных вод. Эффективность извлечения фенолов при этом составляет 90–93 %, а остаточные концентрации – 200–300 мг/л [170].

1.3.2 Адсорбция и экстракция

Адсорбционные и экстракционные технологии очистки от фенолов эффективны в широком диапазоне концентраций фенола. В зависимости от экономической целесообразности, необходимости рециркуляции требуемого вторичного материала подбирают вид адсорбента или экстрагента. Активированный уголь является наиболее используемым и высокоэффективным адсорбентом для удаления следовых количеств органических соединений из промышленных стоков [170-173]. Однако, высокая стоимость и необходимость в дорогостоящей системе регенерации делают активированный уголь экономически невыгодным [174]. Тем самым ведется поиск новых адсорбентов или усовершенствование адсорбентов на основе углеродных материалов. Благодаря высокой сорбционной способности цеолитов ведутся разработки получения адсорбентов на основе природных и синтетических цеолитов и цеолитоподобных структур [174, 175]. Бурно развивающимся направлением является разработка адсорбентов на основе углеродных наноматериалов. В работе [176] были проведены исследования по изучению адсорбции фенола на графене. Авторы [176] утверждают, что при сорбционной емкости графена равной 28.26 мг фенола/г графена данный материал может быть использован в качестве адсорбента при низких концентрациях фенола. Исследование, проведенное в работе [177], демонстрирует влияние наличия бинарного органического растворителя на

сорбцию фенолов на кремнеземе, что важно для переноса экспериментальных результатов на практику.

Несмотря на высокие показатели очистки сточных вод от фенола, адсорбционные методы имеют существенные недостатки, препятствующие эффективной экономической реализации. Необходимость регенерации адсорбентов существенно усложняет техническую комплектацию, тем самым увеличивая эксплуатационные и материальные затраты. Авторы работы [178] указывают, что упрощение регенерации и возможность широкой функционализации полимерных смол дает преимущества данному материалу по сравнению с другими адсорбентами. Однако, существенная цена не позволяет использовать полимерные смолы в качестве адсорбента для очистки сточных вод на практике [178]. Тем самым применение адсорбционных методов рентабельно в случае необходимости рекуперации целевого компонента, либо при удалении следовых количеств загрязнителя.

Жидкостная экстракция представляет собой стандартный регенеративный процесс удаления фенольных соединений из концентрированных водных стоков. Экстракция является основным методом очистки промышленных вод, газификации угля и угольно перерабатывающей промышленности с высоким содержанием фенолов и необходима для понижения концентрации до уровня пригодного для биологической очистки [171]. Согласно [171], на предприятиях газификации угля, расположенных в Китае, реализованы установки с противоточной экстракцией фенола диизопропиловым эфиром. Зачастую экстрагентом является неполярный растворитель, несмешивающийся с водой, но в котором растворяется фенол. В качестве экстрагента применяются следующие вещества – бензол, кумол, толуол и другие ароматические жидкости, а также некоторые кетоны (метилизобутил кетон [179, 180]), простые (диизопропиловый эфир [179, 180]) и сложные (трибутилфосфат [180], бутил ацетат [180]) эфиры. На сегодняшний день ведется разработка и поиск новых эффективных экстракционных систем. Так, например, в работах [181, 182], авторы

применяли в качестве экстрагентов для выделения фенолов ионные жидкости. Наиболее высокую степень экстракции фенола из водной среды авторам [181] удалось добиться при использовании 1-бутил-3-(6-гидроксигексил)-имидозолий тетрафторбората в качестве экстрагента, степень извлечения фенола составила 98 % за время контакта равное 100 минутам. Авторы работы [182] утверждают, что использование в качестве экстрагента ионных жидкостей тетрагексиламмоний дигексилсульфосукцината и триоктилметиламмоний силиката эффективнее, чем ионных жидкостей на основе имидозола.

Широкое применение в лабораторном анализе находит жидкостно-жидкостная экстракция при низких температурах. Суть метода заключается в образовании двух несмешивающихся жидких фаз, между которыми и происходит распределение экстракта, только при низких температурах. Использование в таком методе гидрофильных смесей, при которых исключается образование твердой фазы льда при температурах ниже 0 °С, позволяет исключить потерю экстракта за счет адсорбции на поверхности льда при разделении. В работе [183] авторы используют систему ацетонитрил – изопропанол – этилацетат в качестве экстрагента фенола из водной среды, степень извлечения фенола составила 98.8 %, время контакта 1 час при температуре -10 °С. Ведутся разработки по экстракции фенола методом мицеллярной экстракции в точке помутнения водных растворов неионогенных ПАВ (НПАВ). Помутнение водных растворов НПАВ обусловлено наличием температурного предела растворимости НПАВ в воде. При повышении температуры выше точки помутнения происходит дегидратация молекул НПАВ. Дегидратированные молекулы НПАВ утрачивают гидрофильные свойства, снижается их растворимость в воде и образуются мицеллы [184]. Наибольшую эффективность экстракции в работе [184] удалось достигнуть с использованием плуроников марки PE6200 и PE6400, которая составила 80 % при температуре 60 °С.

1.3.3 Электрохимическое окисление

Электрохимическое окисление является деструктивным методом очистки водных растворов от фенолов. Электрохимическое окисление не требует дополнительных реагентов, но затраты на оборудование и энергию увеличиваются. Методы электрохимического окисления делятся на прямые и косвенные [185]. Прямое или анодное окисление адсорбированных веществ происходит на поверхности анода. В качестве анодных материалов чаще всего используются наиболее изученные Pt, PbO₂, SnO₂, IrO₂ и АДБ (алмаз, допированный бором) [185, 186]. Такие параметры, как плотность тока, pH, материал анода и используемые электролиты, влияют на эффективность очистки. При косвенном окислении используются промежуточные окислительно-восстановительные реагенты для деструкции загрязнителя. Присутствие ионов хлорида усиливает удаление фенольных соединений путем образования Cl₂ или ClO⁻ [187]. Сообщается, что использование алмазных анодов, допированных бором (АДБ), в процессе электрохимического окисления фенола позволяет достигнуть высокой степени очистки, но высокая стоимость оформления процесса, заключающаяся в стоимости анода и связанными эксплуатационными издержками, затрудняет его внедрение [186, 188]. Широкое внимание исследователей привлечено к использованию оксидно-рутениево-титановых анодов (ОРТа) в процессах электрохимической очистки воды от фенолов [189, 190]. Авторы работы [189] утверждают, что помимо высокой коррозионной стойкости ОРТа электроды обладают низким перенапряжением выделения хлора и кислорода, что благоприятно сказывается на эффективности деструкции органических веществ косвенным окислением. С добавлением пероксида водорода в электролитический раствор до концентрации H₂O₂ 10 мМ в работе [189] достигается степень окисления фенола 97 % за 5 часов окисления. Авторы [190] считают, что определяющей стадией в процессе электрохимического окисления фенола в водной среде, на анодах конфигурации TiO₂, нанесенный на нановолкна углерода, является образование свободных гидроксил радикалов в процессе разложения воды. В

работе [191] исследуют процесс электрохимической деструкции фенола с использованием распространенных и относительно простых в изготовлении анодов: титан, графит и нержавеющая сталь. Авторы [191] делают вывод, что наиболее благоприятными параметрами процесса являются: титановый анод, время обработки воды – 20 минут при плотности тока 0.9 А/дм^2 с добавкой хлорида натрия концентрацией 1.6 г/л , степень окисления фенола может достигать 98% , однако, такие условия создают высококоррозионную среду и требуют больших затрат энергии.

1.3.4 Фентона и Фентоно-подобные процессы

Классический реагент Фентона смесь пероксида водорода и ионов железа в водной среде, при низком рН способен окислять органические загрязнители [185, 192]. Железо (II) реагирует с перекисью водорода с образованием железа (III) и гидроксильных радикалов. Железо (III) регенерируется обратно в Fe (II) перекисью водорода в кислой среде [193]. Для улучшения эффективности очистки с развитием исследований произошло формирование вариаций процесса Фентона, таких как Фентон-подобные процессы [194, 195], фото-Фентона [196, 197] и электро-Фентона [198]. Классический процесс Фентона можно использовать в качестве метода предварительной обработки для снижения токсичности загрязняющих веществ [170, 197]. Однако необходимость добавления пероксида водорода и железосодержащих солей или катализаторов ведет к существенному увеличению капитальных затрат, а также превышению содержания ионов железа по ПДК ($\text{ПДК}_{\text{Fe}} = 0.3 \text{ мг/л}$ [166]) [171, 185, 192].

В Фентоно-подобных процессах используются катализаторы, не содержащие железа [195]. Согласно [195], наиболее исследуемыми элементами являются медь, кобальт, алюминий, марганец, церий, хром, рутений, которые могут образовывать следующие окислительно-восстановительные пары соответственно – $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ ($E^0 = +0.167$), $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ($E^0 = +1.92 \text{ В}$), $\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0$ ($E^0 = -1.66 \text{ В}$), $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ ($E^0 = +1.23 \text{ В}$), $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ($E^0 =$

+1.72 В), $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ ($E^0 = +1.35$ В), $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+}$ ($E^0 = +1.29$ В) [195]. В работе [199] указывается, что пара $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ обладает активностью сравнимой, что и $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Однако, растворимость в воде соединений железа $3+$ и меди $2+$ отличается, при $\text{pH} > 5$ соединения железа нерастворимы и выпадают в осадок, в отличие от соединений меди [200]. Это означает, что Фентоно - подобная система, основанная на $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, может использоваться в широком диапазоне pH , что важно для практической реализации. Авторы [201] проводят сравнение активности систем на основе пары $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и систем $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ в процессе деструкции нитробензола и других ароматических соединений, особенно выделяют, что процесс в системе на основе пары $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ протекает быстрее, однако, необходимо поддерживать кислую среду с pH не более 3. Использование пары $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ обладает рядом преимуществ, степень окисления хрома может варьироваться от -2 до $+6$, тем самым в процессе разложения пероксида образуются частицы с различной степенью окисления, что приводит к интенсификации за счет роста вариаций окислительно – восстановительных процессов [202]. Но применение хромсодержащих веществ ограничено высокой токсичностью ионов хрома $6+$, по международной классификации Cr^{6+} является канцерогеном группы «А» и вызывает необратимые мутации клеток печени, аллергический дерматит и отек легких [203]. Марганец так же может существовать с различной степенью окисления от 0 до $+7$, однако, в водной среде в свободной форме могут присутствовать лишь Mn^{4+} и Mn^{2+} , причем двухвалентная форма стабильна лишь при pH меньше 4 [195]. Соединения марганца активно исследуют в каталитических процессах, но применение ограничивается малой селективностью в окислительно – восстановительных процессах, а также высокой коррозией оборудования [195]. В работах [204, 205] исследуются кобальтсодержащие катализаторы, несмотря на высокую активность, стабильность катализаторов относительно низкая.

Существуют два подхода к процессу Фентона: это классический гомогенный, и второй гетерогенный, и у каждого из них есть достоинства и

недостатки. Гомогенный процесс характеризуется высокой скоростью и степенью деструкции поллютантов, однако впоследствии требуется устанавливать дополнительное оборудование для удаления ионов металлов из водной среды, что существенно повышает капиталозатраты. Гетерогенный процесс приносит дополнительные диффузионные ограничения, что снижает скорость процесса и увеличивает гидродинамическое сопротивление в системе. Также, существует проблема уноса и вымывания активных компонентов катализатора, что ухудшает качество вод.

С целью повышения эффективности очистки комбинируют процесс Фентона с различными другими методами, такими, как фото-Фентон, электро-Фентон. Процесс фото-Фентон – комбинация УФ-излучения с процессом Фентона является более эффективным и менее рН-зависимым методом очистки.

1.3.5 Озонирование

Озонирование включает либо прямую реакцию между молекулярным озоном (O_3) и растворенными соединениями, либо дальнейшую трансформацию O_3 в окислители, такие как $OH\cdot$ радикалы, гидропероксильные радикалы ($HO_2\cdot$), которые затем реагируют с целевыми соединениями [206]. Процесс озонирования универсален и не обладает селективностью по отношению к реагентам, то есть подходит для широкого профиля органических загрязнителей [207].

Авторы работы [208] утверждают, что озонирование является перспективным методом очистки сточных вод и рекомендуют в качестве деструктивного метода перед биологической очисткой [208]. В работе [209] проводят исследование по очистке сточных вод Уфимского фанерно-плитного комбината методом озонирования с предварительной коагуляцией и флокуляцией. Авторы [209] показывают, что метод озонирования с добавлением пероксида водорода подходит для очистки сточных вод промышленного предприятия, степень окисления фенола составила 92 % за 30

минут. С целью увеличения эффективности озонирования ведутся исследования в области каталитического озонирования, позволяющего также снизить энергозатраты [210]. Проводят комбинацию метода озонирования с фотокатализом – фотокаталитическое озонирование [211], и электрохимическим окислением [212]. В работе [211] показаны синергетические эффекты озонирования и фотокатализа в процессе образования гидроксильных радикалов при применении этого метода окисления к деградации, минерализации и детоксикации различных органических загрязнителей в водных средах.

Существенным недостатком метода озонирования является высокая цена озонаторов и большие энергозатраты на процесс получения озона. Помимо этого, применение озонаторов влечет за собой коррозию трубопровода, а в некоторых случаях добавку дополнительных реагентов. Необходимо отметить, что озон обладает токсичностью и отнесен к первому классу опасности вредных веществ [166, 213].

1.3.6 Мембранные процессы

Мембранные процессы широко применяются в различных областях народного хозяйства, в основном для водоподготовки технических нужд. [214] Мембранные технологии являются надежными и целесообразными для очистки сточных вод от фенола высокой и средней концентрации (выше 10000 мг / л и от 300 мг/л) [214]. Вариации мембранных процессов, такие как нанофильтрация и обратный осмос, могут применяться для сточных вод с низкой концентрацией фенола, однако, для конкретного случая необходимо учитывать экономическую целесообразность [185]. Обладая некоторыми преимуществами, такими как высокая степень очистки, небольшая занимаемая площадь и удобное масштабирование, тем не менее, существует ряд недостатков, таких как: мембранное обрастание, которое может произойти из-за частиц и коллоидов, присутствующих в подаваемых потоках, высокая энергозатратность (для процессов обратного осмоса) [215]. Наиболее

исследуемыми мембранными процессами, перспективными для очистки сточных вод от фенолов, являются мембранная экстракция [216], мембранные биореакторы [217, 218] и мембраны из полых волокон, фотокаталитические мембранные реакторы, а также мембранные процессы высокого давления, такие как нанофильтрация [219], обратный осмос [220] и первичное испарение [221], и мембранной дистилляции [222].

1.3.7 Биологическая очистка

В основном после снижения концентрации фенола до уровня ниже 1000 мг/л промышленные стоки направляют на биологическую очистку [171]. Биологическая обработка является наиболее часто применяемым методом очистки сточных вод от органических загрязнителей, в частности фенолов. Биологическая очистка – недорогой метод для преобразования фенольных растворов в простые конечные продукты, прост в проектировании и обслуживании [185]. По типам применяемых микроорганизмов биологическую очистку делят на два типа: анаэробную и аэробную, для микроорганизмов в первом случае не нужен кислород для поддержания жизни, а для второго нужен [171]. В аэробных или анаэробных условиях фенол может превращаться в безвредные соединения микроорганизмами. Согласно [223], одним из эффективных способов очистки (доочистки) является биологический метод, с применением цветкового растения – эйхорнии. Одним из распространённых веществ, используемым в биологической очистке сточных вод, является спирулина – вид цианобактерий синезеленых водорослей [224].

Однако, существует серьезный недостаток данного метода очистки. Во-первых, из-за токсичности фенола для большинства микроорганизмов при высоких концентрациях процессы биodeградации невозможны, в связи с этим очистка от фенола осуществима только при низких концентрациях [214]. При высоких концентрациях токсичных веществ микроорганизмы подвержены отравлению, тем самым умирая в процессе очистки, снижая степень и скорость преобразования либо полностью нивелируя ее. Во-вторых, время деструкции

поллютантов может составлять несколько недель, в связи с чем приходится создавать либо искусственные (биореакторы, отстойники, аэротенки) либо естественные реакторы (пруды, водоемы), что создает дополнительные экономические издержки [171]. На сегодняшний день ведутся поиски новых технологических решений в конструкции биореакторов, и новых биологических форм микроорганизмов с повышенной скоростью минерализации органических веществ [185].

Наиболее популярным решением недостатков биологического метода очистки является комбинирование его с традиционными методами удаления фенола (экстракция, дистилляция, адсорбция) [225, 226] или с разрабатываемыми (процесс Фентона [227], фотокаталитические процессы [228], электрохимическая очистка [229]).

1.3.8 Фотокаталитические процессы очистки от фенола

На сегодняшний день фотокатализ является одним из наиболее перспективных методов очистки воды от фенолов. Повышенный интерес к фотокаталитическим процессам обусловлен тем, что при их осуществлении не требуется подготовка специальных окислителей и переработка адсорбирующих материалов после очистки. Процесс окисления осуществляется на поверхности полупроводниковой частицы за счет энергии солнечного света [230]. Благодаря низкой стоимости и отсутствию токсичности, диоксид титана считается наиболее подходящим материалом для использования в качестве фотокатализатора [231]. Однако диоксид титана обладает низкой квантовой эффективностью и узким диапазоном светопоглощения, ограниченным ультрафиолетовой областью [232]. В связи с этим ведутся разработки по получению эффективного фотокатализатора на основе TiO_2 . Создание высокопористых покрытий из диоксида титана позволяет повысить фотокаталитическую эффективность процесса [233, 234], а генезис таких покрытий с наночастицами различных металлов открывает возможность снижения степени рекомбинации зарядов, тем самым увеличивая

квантовый выход в реакциях деструкции органических загрязнителей [235-237].

В связи с чрезвычайно высокой активностью наноразмерных частиц по сравнению с массивными материалами (в фотокаталитических реакциях с использованием света), фотокатализ с применением наночастиц привлекает всё большее внимание исследователей [238]. Так, например, в работе [239] был разработан новый тип фотокатализатора, представляющий собой гибридные наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$. Степень деструкции фенола в воде на наночастицах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ достигает 82.3% за 150 минут фотокатализа.

Применение композитных фотокатализаторов увеличивает скорость деструкции фенола, так в работе [240] продемонстрировано, что на порошкообразном композите $\text{TiO}_2/\text{Cu(II)}/\text{графен}$ степень окисления фенола за 1 час облучения составила 60 %, что в 3 раза выше, чем на TiO_2 . В работе [241] с целью повышения фотокаталитической активности коммерческого порошка диоксида титана P25 в реакции окисления фенола проведено нанесение гетерополикислоты $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Авторы связывают повышение ФК активности с улучшением межфазного переноса зарядов. Наибольшая степень окисления фенола на модифицированном образце составила 63 %, что на 38% выше, чем на коммерческом материале.

Разработка процесса фотоокисления фенола на НТ TiO_2 одно из направлений повышения эффективности и технологичности ФК деструкции фенолов [242]. Авторам работы [243] удалось добиться повышение эффективности фотоокисления фенола на покрытии из НТ TiO_2 путем допирования покрытия атомами азота. Допирование осуществляли добавлением мочевины в раствор анодирования [243]. Азот является известным допантом для повышения фотокаталитических свойств диоксида титана в целом, не увеличивая селективности в процессе окисления фенола. Авторами [243] утверждается, что оптимальное содержание азота в нанотрубках составляет 0.34 ат%, степень окисления фенола на данном

материале 70 % за 1 час облучения источником света – ксеноновой лампой мощностью 1000 Вт.

Одним из направлений повышения скорости окисления фенола на НТ TiO_2 является стимулирование разделения заряда, например, путем создания фотоэлектрохимической системы, в которой деление зарядов осуществляется с помощью внешнего электрического поля. Так, в работе [244] покрытие из НТ TiO_2 используют в качестве фотоанода в фотоэлектрохимическом окислении фенола в водной среде, противэлектродом служит платина. Тем самым, разделение фотогенерированных зарядов происходит под воздействием внешнего электрического поля. Максимальная степень окисления, достигнутая в работе [244], составляет 98.7 % за 1 час фотоэлектроокисления. Однако, авторы [244] проводят процесс под избыточным давлением кислорода равным 0.6 МПа, тем самым вводят дополнительный источник окислителя – газообразный кислород.

1.4 Постановка цели и задач

В результате обзора литературы и теоретических предпосылок, была сформулирована цель настоящей работы и задачи для ее реализации.

Цель данной работы состояла в разработке метода получения композитных материалов на основе упорядоченной матрицы из нанотрубок диоксида титана и медьсодержащих наночастиц для фотокаталитических систем жидкофазной деструкции фенола.

Для достижения поставленных целей необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Изучить связь параметров анодирования и характеристик получаемых нанотрубок (НТ) TiO_2 , в условиях поддержания постоянной температуры раствора анодирования с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Провести сравнительные испытания ФА полученных материалов, определить геометрические характеристики и химический состав НТ TiO_2 , обеспечивающие их максимальную ФА.

2. Разработать методы получения композитных медьсодержащих фотокатализаторов состава НТ Cu/TiO₂ и НТ Cu₂O/TiO₂ с применением подходов ионного наслаивания и осаждения из газовой фазы (PVD) прекурсора меди II с последующим восстановлением.
3. Исследовать активность созданных композитных материалов в гетерогенных фотокаталитических системах жидкофазной деструкции фенола.
4. Разработать метод получения нанотрубчатого массива диоксида титана на эластичной полимерной подложке, а также методику оценки оптических свойств пленок на основе НТ TiO₂.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Материалы и реактивы

В работе использовались: вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72, этиленгликоль (C₂H₆O₂) чда ГОСТ 10164-75, аммоний фтористый (NH₄F) ч.д.а. по ГОСТ 4518-75, титан марки ВТ1-00 по ГОСТ 19807-91, фенол чда по ГОСТ 6417 – 72, кислота соляная (HCl) хч по ГОСТ 3118-77, ацетон (CH₃COCH₃) осч по ГОСТ 2603-79, кислота азотная (HNO₃) осч 18-4 по ГОСТ 11125 – 84, кислота плавиковая (HF) чда по ГОСТ 10484-78, ацетат меди II ((CH₃COO)₂Cu) чда по ГОСТ 5852-79, метиленовый голубой (C₁₆H₁₈ClN₃S) чда по ТУ 6-09-29-76, боргидрид натрия (NaBH₄) чда по ТУ 1-92-162-90, хлороформ (CHCl₃) чда ГОСТ 20015-88, поливиниловый спирт (ПВС (C₂H₄O)_n) 11/2 первый сорт по ГОСТ 10779-78, полиметилакрилат по ГОСТ 17622-72, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) по ГОСТ 5.588-70, ультразвуковая ванна «Сапфир», источник питания АКПП – 1118, печь Nabertherm R 100/750/13-1, кювета кварцевая прямоугольная L= 10 мм объем 5.0 мл ГОСТ 20903-75, лампа «UltraVitalux» 300 Вт.

2.2 Методика синтеза пленок из НТ TiO₂

2.2.1 Подготовка титана к анодированию

Для синтеза НТ TiO₂ в качестве субстрата был выбран титан марки ВТ1 - 00 толщиной 300 мкм. Перед анодированием лист титана был отполирован до зеркального блеска алмазной пастой НОМ 0.5/0. После полировки лист отмывали последовательно дистиллированной водой, ацетоном. Затем проводилась химическая полировка пластин в растворе состава HNO₃: HF: H₂O (1:1:10 - объемные доли компонентов, соответственно). После полировки титан обрабатывался ультразвуком в 2 М растворе HCl и ацетоне последовательно, с целью очистки поверхности. Затем проводилась промывка дистиллированной водой и сушка на воздухе.

2.2.2 Анодирование титана

Анодное окисление титана проводилось в потенциостатическом режиме при постоянной температуре, поддерживаемой при помощи специальной системы транспортировки электролита из реакционной зоны в зону теплообмена, как показано на схеме установки на рисунке 2.1.

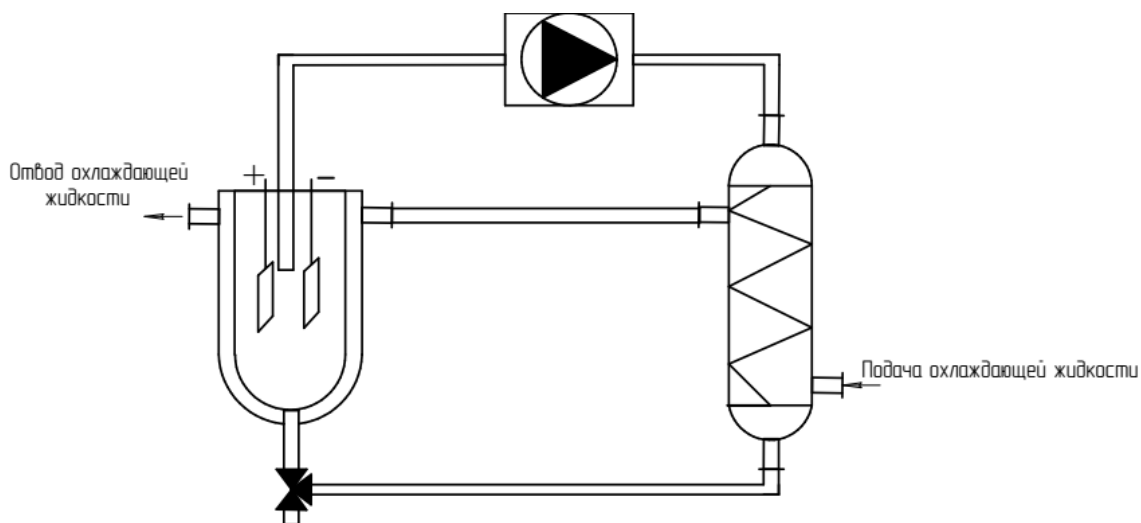


Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной установки анодирования титана с замкнутой транспортировкой электролита из реакционной зоны в зону теплообмена

В зависимости от эксперимента варьировались условия анодирования: напряжение в диапазоне $40 \div 120$ В, температура в диапазоне $15 \div 55$ °С. В качестве электролита использовался раствор на основе этиленгликоля, с различным содержанием воды и фторида аммония: H_2O $0 \div 15$ масс. % и NH_4F $0.05 \div 2$ масс.%. Процесс проводился в двухэлектродной ячейке, катод представлял собой платиновую фольгу, анод – титановую пластинку. Процесс электрохимического окисления состоял из двух стадий – первое анодирование в течение 90 минут с отделением образовавшейся плёнки TiO_2 , и второе анодирование структурированной поверхности титана в течение 180 минут.

2.2.3 Кристаллизация

Кристаллизация образцов проводилась в трубчатой печи Nabertherm R 100/750/13-1 («Nabertherm», Германия) при 450°C , для перевода аморфной формы диоксида титана в форму анатаз. В качестве продувочного газа использовался атмосферный воздух, нагнетание производилось насосом с максимальным расходом 100 л/ч. Нагрев проводился от комнатной температуры со скоростью 5 град./мин. Время выдержки - 1 час.

2.3 Методика синтеза Cu/ НТ TiO_2 и Cu_2O / НТ TiO_2

Композитные катализаторы типа $\text{Cu}/\text{НТ } \text{TiO}_2$ и $\text{Cu}_2\text{O} / \text{НТ } \text{TiO}_2$ получали методом ионного наслаивания и методом физического осаждения из газовой фазы (PVD) с дальнейшим восстановлением меди согласно схеме, представленной на рисунке 2.2.

Ионное наслаивание (ИН) - метод синтеза наноматериалов при участии реагентов и подложки, на поверхности которой происходит синтез. Реагентами являются растворы веществ диссоциирующих на ионы, которые в ходе синтеза взаимодействуют в адсорбированном слое с образованием на поверхности подложки труднорастворимых соединений. В данной работе, прекурсором меди являлся 0.01М раствор ацетата меди (II). В зависимости от эксперимента, в качестве восстановителя использовались 0.01М раствор боргидрида натрия или 0.01М раствор глюкозы. Суть метода заключается в

последовательном погружении образца на 10 минут в раствор ацетата меди (II) и в раствор восстановителя с промежуточной промывкой дистиллированной водой. Последовательность данных операций представляет собой один цикл нанесения, в результате которого образуется 1 слой нанесенных медьсодержащих частиц. В зависимости от эксперимента количество слоев нанесения варьировалось от 1 до 13 (1- Cu_2O (Cu)/ НТ TiO_2 - один слой нанесения; 2- Cu_2O (Cu)/ НТ TiO_2 - два слоя нанесения, 3- Cu_2O (Cu)/ НТ TiO_2 - три слоя нанесения и так далее).

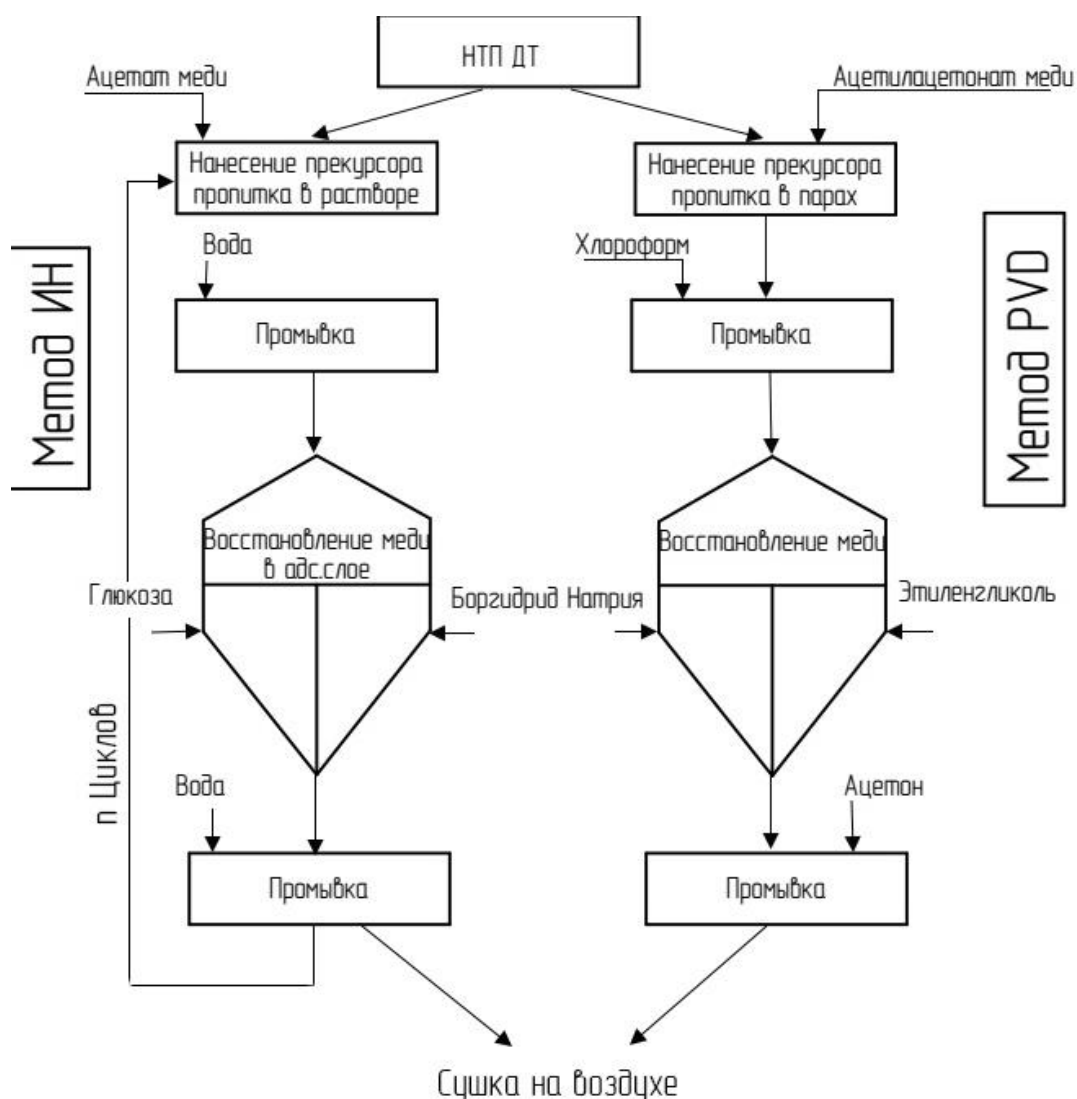


Рисунок 2.2 – Принципиальная блок-схема синтеза композиционных катализаторов типа Cu/ НТ TiO_2 и Cu_2O / НТ TiO_2 методами ИИ (ионного наслаивания) и PVD (физического осаждения из газовой фазы) с дальнейшим восстановлением меди.

Синтез образцов методом PVD осуществлялся под вакуумом с дальнейшим восстановлением меди. В качестве прекурсора был выбран ацетилацетонат меди (II), температура синтеза варьировалась от 80 до 200 °С. С целью удаления кислорода из реакционной зоны, проводилось несколько циклов откачки, с промежуточным заполнением азотом. Скорость нагрева и охлаждения 5 °С/мин, выдержка - 1 час. Затем проводилась промывка хлороформом, и сушка на воздухе. После образцы подвергались процедуре восстановления меди. В качестве метода восстановления были выбраны 2 способа, 1 - сольвотермальное восстановление этиленгликолем и 2 - восстановление боргидридом натрия в водной среде. Для сольвотермального восстановления образец помещали в автоклав, наполненный этиленгликолем при температуре 150 °С, время выдержки составляло 1 час. При восстановлении боргидридом натрия образец помещался в водный раствор боргидрида натрия с концентрацией 0.01 М с выдержкой 1 час. После нанесения образцы промывались ацетоном и сушились на воздухе.

2.4 Методика получения пленок НТ TiO₂ на полимерной подложке и НТ TiO₂ отдельно от подложки

Разработанная методика получения пленок НТ TiO₂ на полимерной подложке и НТ TiO₂ отдельно от подложки включает в себя несколько последовательно реализуемых стадий согласно схеме (рисунок 2.3):

1. Приготовление раствора полимерного материала.
2. Повторное анодирование образца покрытия из НТ TiO₂ со структурой анатаз.
3. Нанесение полимера на поверхность НТ TiO₂.
4. Сушка образца.
5. Механическое отделение гибридной пленки от металлического титана.

1. Приготовление раствора полимерного материала

Для создания полимерной подложки использовались растворы поливинилового спирта (ПВС) в воде (ПВС 20 масс.%) и

карбокциметилцеллюлозы (КМЦ) в воде (КМЦ 5 масс.%). Растворение полимера в воде осуществляли при температуре 50 °С и интенсивном перемешивании при помощи верхнеприводной мешалки.

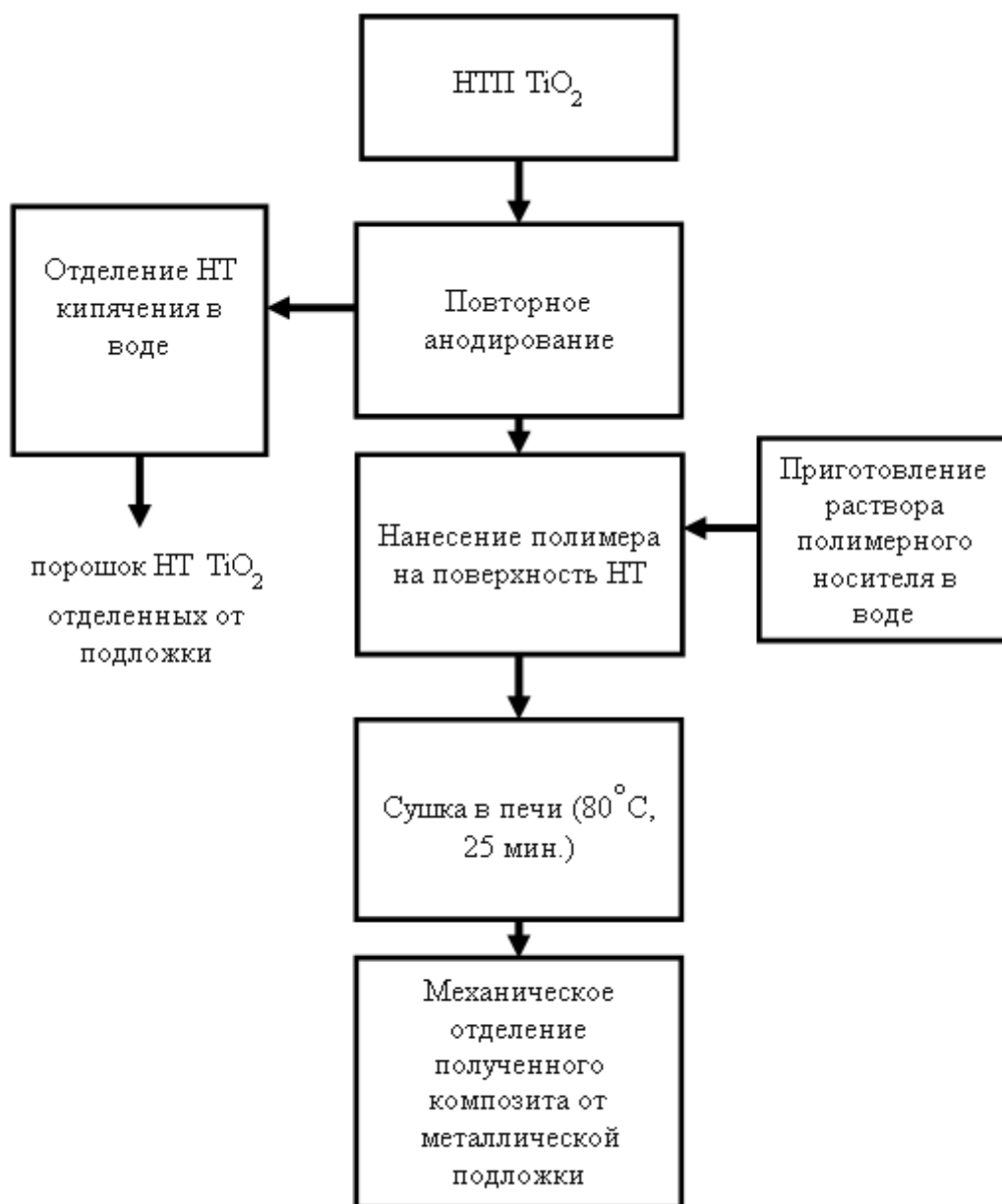


Рисунок 2.3 – Схема получения пленок НТ TiO₂ на полимерной подложке и порошка НТ TiO₂

2. Повторное анодирование образца покрытия из НТ TiO₂ со структурой анатаз

Для отделения НТ TiO₂ от металлической подложки Ti после кристаллизации полученные образцы подвергались анодированию в электролите состава: этиленгликоль (95.5 масс. %), H₂O (4 масс. %) и NH₄F

(0.5 масс. %). В зависимости от эксперимента время анодирования варьировалось от 15 мин до 60 мин, с шагом 15 минут. Условия анодирования – 60 В, 25 °С. Для получения порошка НТ TiO₂ отдельно от подложки повторно анодированный образец НТ TiO₂ кипятили в дистиллированной воде в течение 30 минут, тем самым происходило механическое отделение НТ TiO₂ от подложки.

3. Нанесение полимера на поверхность НТ TiO₂

Метод заключался в последовательном погружении образца в полимерный раствор и протягивании его через окно с регулируемым размером. Размер заданного отверстия, создаваемого между плоскопараллельными ограничителями, регулировался при помощи щупов с известными значениями толщины.

4. Сушка образца и механическое отделение гибридной пленки от металлического титана

Для удаления растворителя и формирования полимерной пленки, образец подвергался сушке при 80°С в течение 25 мин. Процесс отделения происходит самопроизвольно за счет снижения когезионного взаимодействия НТ TiO₂ с оксидным слоем, образованным в результате повторного анодирования.

2.5 Методика травления НТ TiO₂/П (полимерная подложка)

Процесс травления проводили в парах плавиковой кислоты. Для этого предварительно готовился раствор состава HF/HNO₃/H₂O (1/1/10 объемные доли), который переносился в тару из термостойкого полипропилена. Над поверхностью жидкости на расстоянии 1 см размещался образец НТ TiO₂/П. Раствор разогревался на плитке до интенсивного испарения, травление проводили в течение 15 мин. После образец тщательно промывался дистиллированной водой и сушился на воздухе.

2.6 Изучение морфологии, геометрических характеристик и элементного состава получаемых образцов

2.6.1 Исследование методом растровой электронной микроскопии

Морфологию полученных образцов изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JEOL JSM-6510 LV («JEOL», Япония). Напряжение на ускоряющем электроде изменяли в диапазоне от 10 до 20 кВ. Максимальное увеличение при съемке микрофотографий составляло $\times 80000$. Исследование образцов вели в режиме детектированных вторичных электронов.

2.6.2 Исследование методом рентгенофлуоресцентного анализа

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

2.6.3 Просвечивающая электронная микроскопия

Анализ микроструктуры образцов проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе LEO 912 AB Omega («Carl Zeiss», Германия). Ускоряющее напряжение составляло 120 кВ, максимальное увеличение микрофотографий достигало $\times 400000$. Для анализа использовали покрытие, механически отделённое от подложки, которое подвергали диспергации воздействием ультразвука в этаноле. Полученную суспензию наносили тонким слоем на столик из углеродной сетки и проводили сушку на воздухе.

2.6.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгено-фотоэлектронные (РФЭ) спектры поверхностных слоёв регистрировались на спектрометре OMICRON ESCA+. Давление в камере анализатора составляло не выше $8 \cdot 10^{-10}$ мБар, источник излучения – Al-анод (энергия излучения 1486.6 эВ, мощность 252 Вт). Энергия пропускания анализатора составляла 20 эВ. С целью учета зарядки образцов, положение РФЭ-пигов стандартизировали по пику C1s углеводородных примесей из атмосферы, энергия связи $E_{св}$, которого была принята равной 285.0 эВ. Разложение спектров проводили после вычитания фона, определенного по методу Ширли [245, 246]. Положение пика определяли с точностью ± 0.1 эВ. Соотношения элементов вычисляли, используя интегральные интенсивности под пиками с учетом сечений фотоионизации σ соответствующих электронных оболочек [247]. Для исследования состава образцов, были проанализированы спектры C1s, O1s, Ti2p, Cu2p, CuLMM. Спектры обрабатывались программой Unifit©.

2.6.5. Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8 Advanced (CuK α -излучение, Ni фильтр, геометрия съемки на отражение) в диапазоне $2\theta = 10 \div 80^\circ$. Идентификацию веществ проводили при помощи программного компонента "Match!" по характеристическим пикам, согласно данным картотеки JCPDS-ICDD, встроенной в программу.

2.7 Исследование фотокаталитических свойств

2.7.1 Исследование фотокаталитической активности в реакции окисления метиленового голубого

Сравнение фотокаталитической активности образцов проводили в реакции окисления метиленового голубого в водном растворе ($C(C_{16}H_{18}ClN_3S) = 10^{-5}$ М). Метиленовый голубой – основной тиазиновый краситель, его применяют для окраски тканей в ярко-голубой цвет. В водоочистке

применяется при тестировании разнообразных адсорбентов и ионообменных смол по ГОСТ 4453-74. В связи с этим, в качестве исследуемого объекта был выбран данный краситель.

Измерение фотокаталитической активности проводили следующим образом. Образцы с активной областью размером 18x18 мм вертикально погружались в кварцевый реактор с магнитной мешалкой в раствор красителя объёмом 5 мл. Перед проведением эксперимента лампу прогревали в течение 30 минут для стабилизации ее спектральных характеристик. Для установления адсорбционного равновесия раствор с катализатором выдерживали 15 минут без доступа света. Затем раствор с образцом исследования подвергали воздействию излучения. Каждые 15 минут, в течение 60 минут, измеряли оптическую плотность раствора красителя (по пику максимума поглощения $\lambda = 668$ нм) с помощью спектрофотометра СФ-2000 («ОКБ Спектр», Россия).

Концентрацию метиленового голубого рассчитывали по закону Бугера–Ламберта–Бера. Закон выражается следующей формулой:

$$I = I_0 \cdot e^{-k_\lambda \cdot l},$$

где: I_0 – интенсивность входящего пучка, l – толщина слоя вещества, через который проходит свет, k_λ – показатель поглощения.

В свою очередь:

$$k_\lambda = \chi_\lambda \cdot c,$$

где: χ_λ – коэффициент, характеризующий взаимодействие молекулы поглощающего растворённого вещества со светом с длиной волны λ , c – концентрация растворённого вещества, моль/л.

В результате преобразований, представленных ниже, находили зависимость концентрации от оптической плотности раствора (D):

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\chi_\lambda \cdot c \cdot l}$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\chi_\lambda \cdot c \cdot l$$

$$-\ln \frac{I}{I_0} = -\ln T = -2,3 \cdot \lg T = -2,3 \cdot D,$$

где: T – коэффициент светопропускания, D – оптическая плотность раствора.

$$D = \frac{\chi_{\lambda} \cdot c \cdot l}{2,3}$$

$$c = \frac{2,3 \cdot D}{\chi_{\lambda} \cdot l}$$

$$\frac{c_x}{c_0} = \frac{2,3 \cdot D_x \cdot \chi_{\lambda} \cdot l}{2,3 \cdot D_0 \cdot \chi_{\lambda} \cdot l}$$

$$\frac{c_x}{c_0} = \frac{D_x}{D_0}$$

Так как, в законе концентрация прямо пропорционально зависит от оптической плотности, следовательно, отношение концентрации в момент времени «х» к начальной концентрации красителя в растворе численно равно отношению оптической плотности раствора в момент времени «х» к начальной оптической плотности раствора.

2.7.2 Исследование фотокаталитической активности в реакции окисления фенола

Исследование фотокаталитической активности в реакции окисления фенола проводили в свежеприготовленном водном растворе фенола (C_6H_5OH) = 10^{-4} М (10 мг/л). Пластинки размером 18x18 мм вертикально погружались в кварцевый реактор (кювета кварцевая для КФК, прямоугольная $L= 10$ м) с магнитной мешалкой, в раствор фенола объёмом 5 мл. Исследование проводили при нормальных температуры и давлении, мощность излучения источника света составляла 45 мВт/см^2 (измеряли с помощью неселективного радиометра PL-110SM), по энергетическим характеристикам и содержанию ультрафиолетового излучения световой поток был близок к естественному солнечному (доля УФ $\approx 4,7$ %). Перед проведением эксперимента лампу прогревали в течение 30 минут для стабилизации ее спектральных характеристик. Концентрацию фенола определяли методом хроматографии. Для более качественного анализа фенол экстрагировали хлороформом.

2.8 Методика измерения оптических свойств НТ TiO₂/П методом спектрофотометрии

Оптические свойства НТ TiO₂/П измеряли на спектрофотометре СФ-2000. Для этого были получены пленки полимерного материала той же природы и толщины, что и у НТ TiO₂/П, но без нанотрубчатого массива. Данные пленки использовались в качестве фонового образца для измерения оптического поглощения НТ TiO₂/П. Измерения проводили в диапазоне 300-700 нм с пятью циклами накопления сигнала. Обработку полученных результатов проводили с помощью программы СФ-2000, поставляемой вместе с прибором.

2.9 Исследование методом газовой хроматографии

Количественный анализ фенола проводили с использованием газовой хроматографии (ГХ) на хроматографе TRACE 1310 («Thermo Scientific», США), оснащенного пламенно-ионизационным детектором. Для разделения использовали капиллярную кварцевую колонку HP-PLOT/Q длиной 30 м, внутренним диаметром 0.25 мм с неподвижной фазой полистерен-дивинилбензен (толщина пленки 0.25 мкм). Газ-носитель - гелий, скорость газа-носителя в колонке 300 мл/мин. Полученные данные обрабатывали программой Chromcard. В качестве определяющего параметра использовали площадь пика. Чувствительность метода по компонентам составляла 10 ppm. Относительная погрешность измерений не превышала 10%.

2.10 Атомно-абсорбционная спектроскопия

Измерения содержания меди проводились на электротермическом атомно-абсорбционном спектрометре «КВАНТ Z.ЭТА» по предварительно проведенной градуировке. Градуировочная зависимость аналитического сигнала от концентрации строилась по 5 точкам (0 мкг/л, 5 мкг/л, 10 мкг/л, 50 мкг/л и 100 мкг/л) с использованием разбавленного мультиэлементного стандарта «ICP-MS-68 Solution A». Резонансная линия определения меди $\lambda =$

324,8 нм. Определение концентрации меди в пробах образцов проводилось согласно [248].

Глава 3. Результаты и их обсуждение

3.1 Влияние условий анодирования на параметры НТ

3.1.1 Оценка изменения температуры раствора в реакционной зоне в ходе анодирования при разной системе терморегуляции

Во время анодирования титана во фторид содержащей среде происходит выделение/поглощение тепла в результате нескольких процессов (электрохимического окисления титана, сольватации ионов титана, образования комплексов титана, химического растворения титана фторид ионами, выделения тепла проводниками в результате протекания тока высокого напряжения). Без использования устройств перемешивания теплообмен с окружающей средой протекает за счет конвекционных и диффузионных процессов. Теплообмен в реакторах с рубашкой лимитирован площадью поверхности реактора. При использовании вязких органических растворителей в качестве основы раствора анодирования, температура раствора в реакционной зоне (между электродами) превышает температуру около стенки (задаваемую в ходе эксперимента). В ходе предварительных экспериментов было проведено измерение температуры в пространстве между катодом и анодом при анодировании титана в электролите состава 0.5 масс.% NH_4F , 4 масс.% H_2O остальное этиленгликоль при 60 В и 100 В, и заданной температуре 25 °С. В первом случае теплообмен между электролитом и охлаждающей жидкостью (водой) осуществлялся через стенку рубашки реактора, во втором через стенку рубашки реактора, а также в противоточном змеевиковом теплообменнике. Перемешивание в обоих случаях осуществлялось перистальтическим насосом, температура охлаждающего агента задавалась и поддерживалась термостатом.

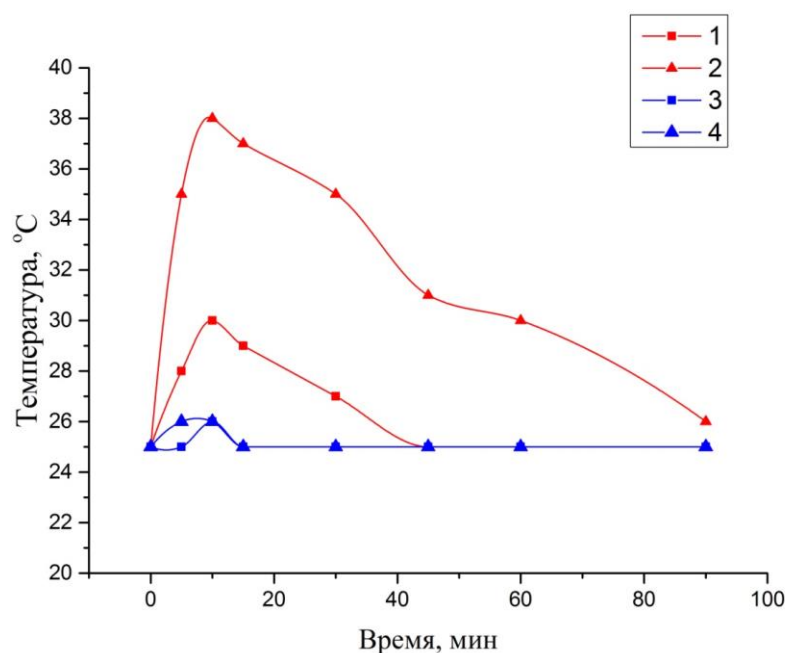


Рисунок 3.1 – Температура раствора электролита в реакционной зоне во время анодирования в электролите состава 0.5 масс.% NH_4F , 4 масс.% H_2O остальное этиленгликоль, где 1,2 – с использованием установки без дополнительной системы термостабилизации электролита, при напряжении анодирования 60 и 100 В, соответственно; 3,4 – с использованием установки включающей реактор с рубашкой с дополнительной системой термостабилизации электролита при напряжении анодирования 60 и 100 В, соответственно

Как видно на рисунке 3.1 при анодировании титана в растворе на основе этиленгликоля, теплообмена через стенку рубашки реактора недостаточно для обеспечения термостабилизации процесса (кривые 1 и 2). При высоком напряжении анодирования (100 В), температура раствора в реакционной зоне повышается с 25 °С до 38 °С при 100 В и до 30 °С при 60 В, что недопустимо для исследований влияния параметров анодирования на свойства НТ TiO_2 . Модернизация системы анодирования, путем включения дополнительного аппарата теплообмена, позволяет нивелировать скачок температуры в начальный период анодирования до приемлемого значения в 1 °С. Данное решение позволило получить НТ в жестких условиях. Более того, впервые

получены зависимости характеристик и свойств нанотрубок в широком диапазоне параметров и при жестком контроле температуры.

3.1.2 Влияние органической основы раствора анодирования

С целью изучения влияния органической основы раствора анодирования на структуру получаемых покрытий были выбраны – этиленгликоль, глицерин и формамид. Результаты исследования поверхности полученных покрытий с помощью РЭМ представлены на рисунке 3.2. Видно, что высокоорганизованная структура из нанотрубок TiO_2 формируется только при анодировании титана в растворе на основе этиленгликоля (рисунок 3.2 а, рисунок 3.3 а).

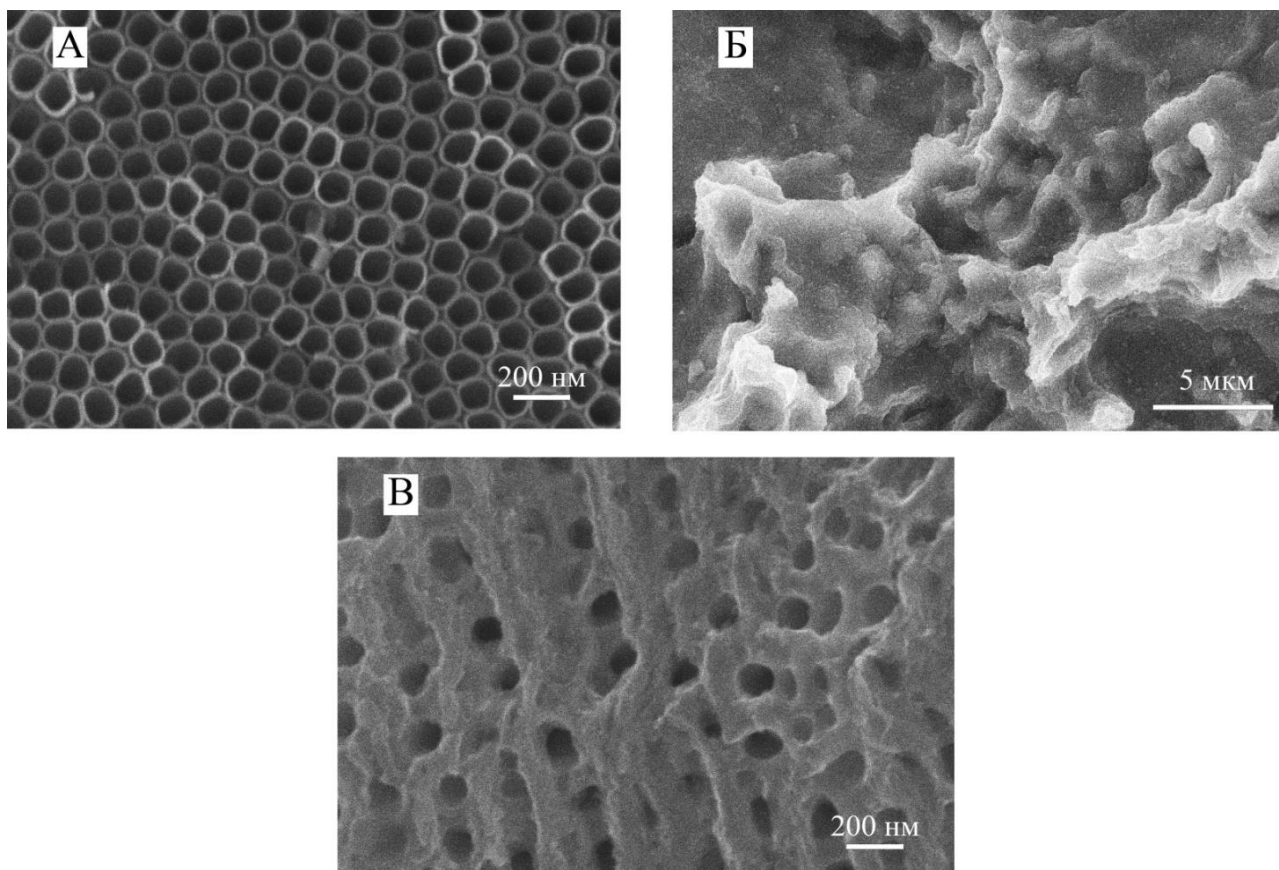


Рисунок 3.2 – Микрофотографии РЭМ поверхности покрытий из TiO_2 , полученных анодированием титана в различных органических растворителях: а – этиленгликоль, б – формамид, в - глицерин

Из микрофотографий скола покрытий (рисунок 3.3 а) видно, что НТ TiO_2 располагаются строго параллельно друг другу и перпендикулярно

металлической подложке¹. Согласно данным РЭМ, внутренний диаметр НТ TiO₂, полученных в этиленгликоле, составил 115 нм, длина – 21.5 мкм, толщина стенки – 10.6 нм.

Из данных РЭМ, представленных на рисунке 3.2 б, видно, что при анодировании титана во фторидсодержащем растворе на основе формамида, не наблюдается формирование нанотрубчатой структуры диоксида титана. К тому же, полученный образец представляет собой структурированное непористое покрытие. В свою очередь, поверхность образца (рисунок 3.2 в), полученного анодированием титана во фторидсодержащем растворе на основе глицерина, обладает мезопористой структурой. Более того, из микрофотографий скола покрытия, представленных на рисунке 3.3 б, видно, что покрытие состоит из НТ TiO₂. Вероятно, что из-за низкой активности фторид-ионов в глицерине не происходит растворение плотных слоев оксида титана на поверхности покрытия. Данное наблюдение подтверждается микрофотографиями скола покрытия (рисунок 3.3 б), из которых видно, что внешняя поверхность НТ TiO₂ является ребристой. Аналогичная ситуация наблюдается при анодировании титана в этиленгликоле, содержащем менее 0.1 масс.% NH₄F . Согласно данным РЭМ, внутренний диаметр НТ TiO₂, полученных в глицерине, составил 105 нм, а длина – 2.4 мкм².

¹ Mikhailichenko A., Morozov A., Denisenko A., Designing and preparing a thin-film photocatalyst from titanium dioxide nanotubes codoped with nitrogen and fluorine // Theoretical foundations of chemical engineering. 2019 . V.53. №4. p.632-637.

² Денисенко А.В., Морозов А.Н., Михайличенко А.И. Получение наноструктурированного диоксида титана методом анодирования титана во фторидсодержащих растворах электролита на основе этиленгликоля, формамида и глицерина. // Успехи в химии и химической технологии: Сборник научных трудов. Москва. 2017. Т. XXXI. № 6. Стр.96-98

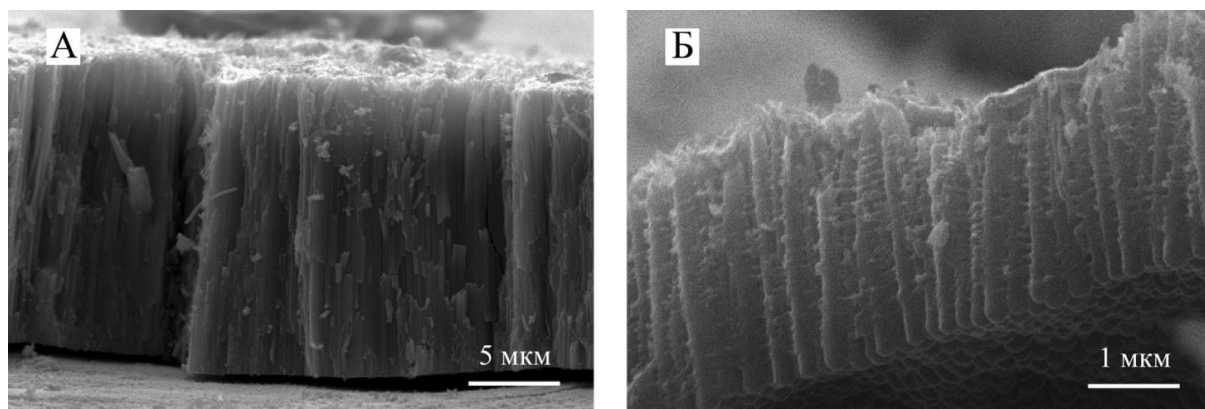


Рисунок 3.3. Микрофотографии РЭМ скола покрытий TiO_2 , полученных анодированием титана в различных органических растворителях: а – этиленгликоль, б – глицерин

В таблице 3.1 представлены основные свойства используемых органических растворителей, которые являются определяющими параметрами для процесса получения упорядоченной структуры из НТ TiO_2 .

Таблица 3.1 – Физические свойства этиленгликоля, формамида и глицерина при 25 °С [249, 250, 251]

Параметр	Этиленгликоль	Формамид	Глицерин
Плотность, г/мл	1,11	1,13	1,26
Диэлектрическая проницаемость	34,5	109,5	42,5
Проводимость, $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$	$1,16\cdot 10^{-6}$	$1,98\cdot 10^{-6}$	$6\cdot 10^{-6}$
Вязкость, сП	13,55	3,3	945

Как видно из справочных данных, плотность и электрическая проводимость исследуемых растворителей лежат в одном диапазоне. Стоит отметить, что формамид обладает наибольшей диэлектрической проницаемостью и минимальным значением вязкости среди анализируемых растворителей. Вероятно, за счет высокой диэлектрической проницаемости и низкой вязкости в растворах анодирования на основе формамида наблюдается высокая активность фторид-ионов, что приводит к растворению пористой

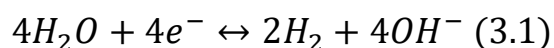
структуры и образованию плотной непористой пленки TiO_2 . В тоже время, из-за высокого показателя вязкости в растворах анодирования на основе глицерина существенно снижается подвижность фторид-ионов, что приводит к образованию неупорядоченной структуры из НТ TiO_2 с сильно шероховатой структурой. Таким образом, можно сделать вывод, что с повышением вязкости среды скорость образования нанотрубчатой структуры снижается, за счет ухудшения диффузии ионов, что подтверждают данные РЭМ. С увеличением вязкости среды в 70 раз длина получаемых нанотрубок уменьшается с 21.5 мкм до 2.4 мкм, а также изменяется морфология получаемых покрытий из TiO_2 .

3.1.3 Влияние количества воды в растворе анодирования на свойства НТ

3.1.3.1 Анализ хроноамперных данных

Важнейшим из параметров анодирования, влияющих на морфологические и структурные характеристики получаемых нанотрубок TiO_2 , является состав электролита. Одним из компонентов раствора анодирования, влияющих на свойства нанотрубок, является вода. Исследование влияния содержания воды в растворе на структуру формируемых НТ TiO_2 анодированием титана осуществляли при следующих постоянных параметрах: концентрация NH_4F 0.5 масс.%, напряжение анодирования 60 В, температура раствора 25°C и продолжительность анодирования 3 часа.

Вода является источником гидроксид ионов, за счет процесса разложения воды по следующей реакции:



С ростом содержания воды количество гидроксид ионов возрастает, что в свою очередь повышает скорость образования диоксида титана, увеличивая омическое сопротивление системы. В результате увеличения скорости роста барьерного слоя TiO_2 , происходит падение плотности тока анодирования, как видно на рисунке 3.4.

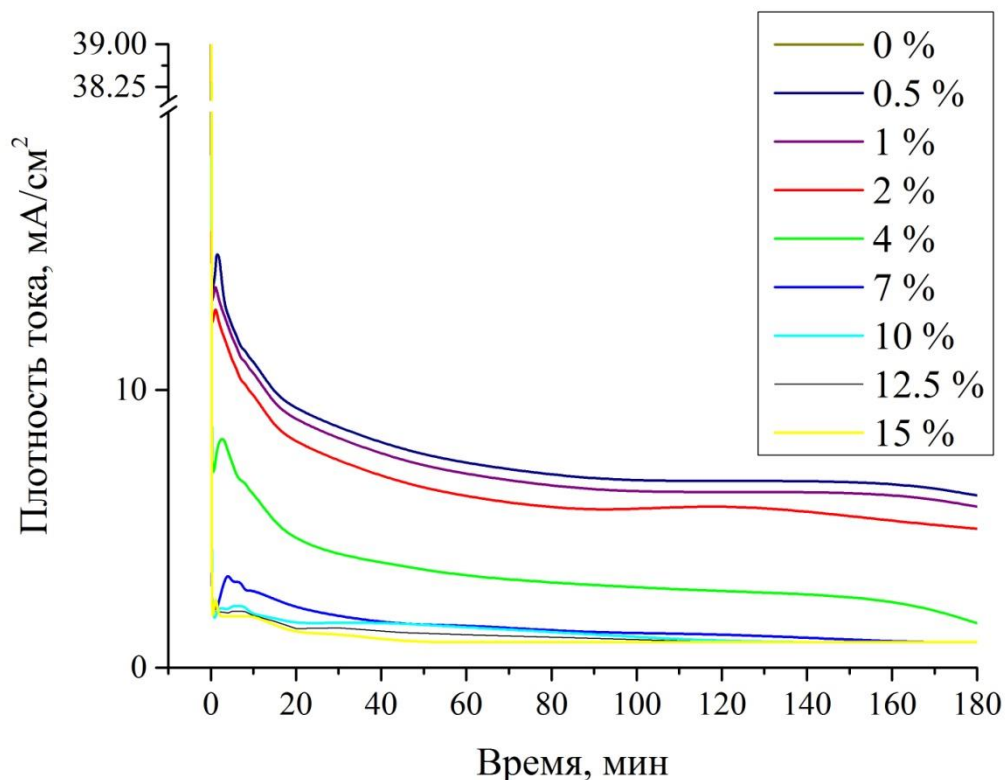


Рисунок 3.4 – Хроноамперные кривые анодирования титана при 60 В продолжительностью 180 минут в этиленгликоле, содержащем 0.5 масс.% NH_4F и различное количество H_2O .

Образование диоксида титана является первостепенным процессом в формировании нанотрубок методом анодирования. Основной токообразующей реакцией на аноде является окисление металлического титана из состояния Ti^0 в Ti^{4+} . В первоначальный момент времени реакция окисления ничем не затрудняется, ионы Ti^{4+} взаимодействуют с OH^- и O_2^- ионами с дальнейшим образованием плотного оксидного слоя на аноде. По мере роста оксидного слоя миграция ионов через плотный барьерный слой на границе раздела фаз оксид/электролит затрудняется. Тем самым количество электричества, проходящего через систему, уменьшается, как видно на рисунке 3.4. В зависимости от отношения количества ионов OH^- и F^- изменяется характер хроноамперных кривых. При концентрации воды в диапазоне 0.5 – 7 масс. % на кривых виден переход от стадии образования плотного барьерного слоя к стадии образования пор с дальнейшим выравниванием скорости образования

и химического травления диоксида титана. Следует отметить, что с увеличением количества воды более, чем 7 масс. % происходит значительное изменение в поведении хроноамперных кривых. Можно предположить, что при существенном превалировании содержания воды в электролите, концентрация гидроксид ионов в приграничном к аноду слое значительно превышает концентрацию фторид ионов. Процесс образования оксида в пространстве металл/оксид будет протекать намного быстрее, чем травление, в связи с этим плотность тока резко падает до определенного значения, за счет омического сопротивления оксида. В свою очередь, увеличение содержания воды влечет за собой повышение активности фторид ионов в электролите. То есть, изменение количества воды в растворе анодирования оказывает влияние на оба конкурирующих процесса. С ростом количества ионов OH^- вероятность нахождения фторид ионов у дна нанотрубок уменьшается. Это связано с двумя факторами: первое – за счет большего концентрационного градиента скорость диффузии OH^- ионов увеличивается, второе: гидроксид ион имеет большую подвижность в растворе, растворителем в котором является вещество, способное образовывать водородные связи. Следовательно, у дна нанотрубки будет превалировать скорость образования диоксида титана. Однако, за счет роста активности фторид ионов происходит интенсификация химического растворения диоксида титана. Из-за затрудненной миграции вероятность нахождения фторид ионов на дне поры уменьшается, что способствует растворению нанотрубки в ширину.

Следовательно, логично ожидать, что в процессе увеличения концентрации воды в электролите, будет расти значение внутреннего диаметра нанотрубок и снижаться их длина, в соответствии с механизмом, описанным выше. Для подтверждения данной гипотезы все образцы были исследованы методом РЭМ. По данным РЭМ были оценены геометрические характеристики получаемых нанотрубок, а также морфология покрытия.

3.1.3.2 Морфология и геометрические характеристики

На рисунке 3.5 представлены РЭМ-изображения участков поверхности и поперечного сечения пленок TiO_2 , полученных анодированием титана в ЭГ с концентрацией NH_4F , равной 0.5 масс.%, и различным содержанием воды (0–15 масс.%) при постоянном напряжении анодирования – 60 В и времени анодирования – 180 мин. Видно, что анодирование титана в ЭГ без добавления воды приводит к формированию пленки из вертикально расположенных НТ TiO_2 , обладающих большой дефектностью и отсутствием упорядоченности в плоскости образца. На изображении скола пленки просматривается шероховатая внешняя поверхность НТ, формирование которой обусловлено низкой химической активностью фторид-ионов в безводном растворе ЭГ. Наблюдается широкое распределение НТ по размерам. Необходимо отметить, что в настоящей работе был использован ЭГ, содержащий не более 0.01 масс.% воды, поэтому в данном эксперименте образование пленки TiO_2 происходило за счет поглощения воды из внешней среды.

Из рисунка 3.5 видно, что количество воды в растворе анодирования оказывает существенное влияние на процесс взаимодействия фторид-ионов с анодной пленкой TiO_2 , что обуславливает изменение морфологии и геометрических размеров НТ.

По данным РЭМ добавление 0.5–10 % воды в исследуемый электролит анодирования приводит к образованию высокоорганизованных пленок из плотноупакованных массивов НТ TiO_2 , обладающих узким распределением по размерам. Отметим, что в интервале содержания воды в электролите от 0.5 до 4 % наблюдается формирование НТ с гладкой внешней поверхностью, а начиная с 7%, происходит образование НТ с ребристой поверхностью.

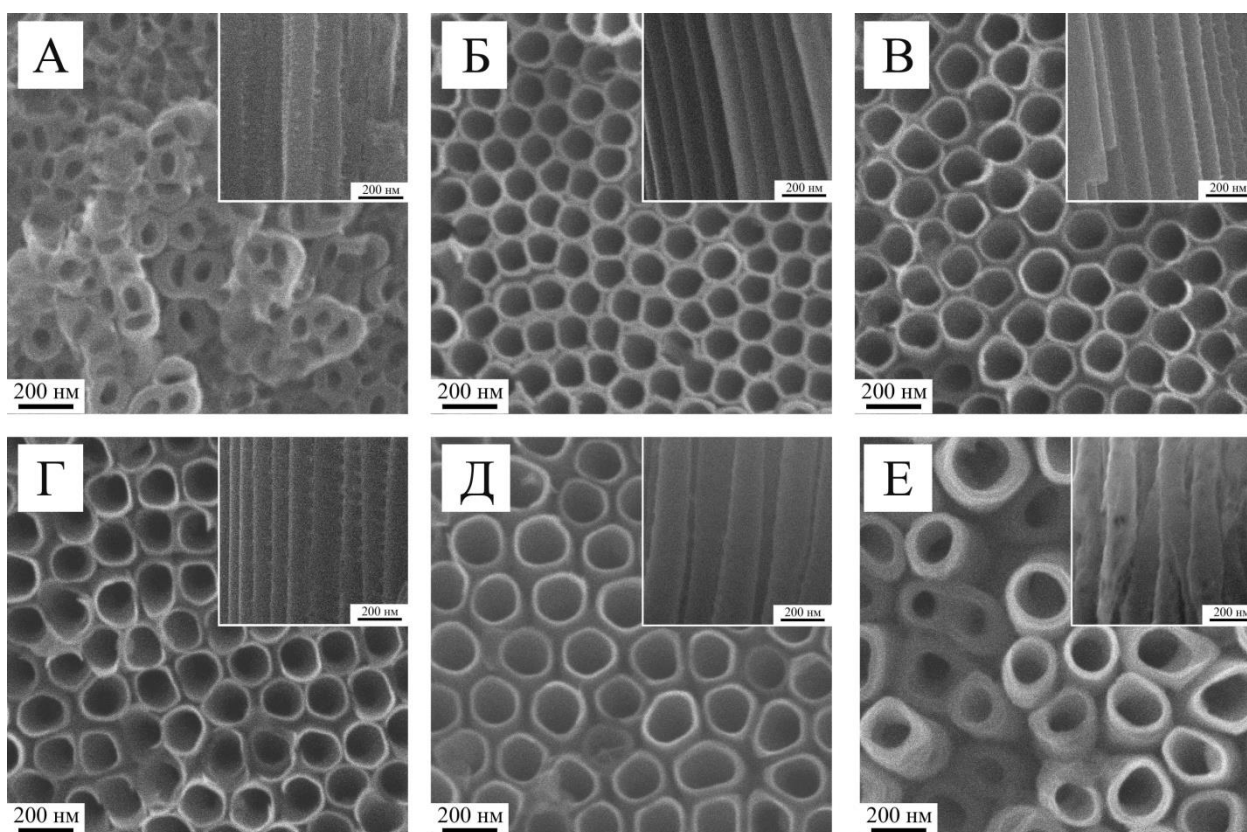


Рисунок 3.5 – Микрофотографии поверхности и скола образцов, полученных анодированием титана при 60В в этиленгликоле, содержащем 0.5 масс.% NH_4F и различное количество воды, (масс. %): (а) – без добавления воды, (б) – 0.5, (в) – 7, (г) – 10, (д) – 12.5, (е) – 15

Изучение микроструктуры сколов пленок показало, что ребристость внешней поверхности увеличивается по мере роста содержания воды в ЭГ. При увеличении концентрации воды в электролите от 10 до 15 % на поверхности и сколе пленки наблюдается увеличение расстояний между НТ TiO_2 (рисунок 3.5 (д-е)), а при 15% воды появляются дефектные и частично разрушенные трубки. Содержание воды в ЭГ оказывает существенное влияние на морфологию НТ TiO_2 . С одной стороны, вода является источником кислорода и необходима для образования оксидной пленки, а с другой стороны, увеличение воды в ЭГ приводит к снижению вязкости раствора и усилению гидратации фторид-ионов, и соответственно к увеличению их химической подвижности.

Необходимо отметить, что увеличение концентрации воды с 0.5 до 15 масс. % приводит к росту внутреннего диаметра НТ со 96 до 182 нм и уменьшению длины НТ с 36.3 до 5 мкм, при этом толщина стенки изменяется в диапазоне от 7.5 до 27 нм, как видно на рисунке 3.6³. Данная зависимость обусловлена ростом скорости растворения анодного TiO₂ из-за увеличения содержания воды во фторидсодержащем растворе ЭГ. Однако, в отличие от влияния концентрации фторид-ионов, изменение концентрации воды приводит к увеличению скорости растворения внутренней поверхности, что определяет диаметр формируемых НТ. Увеличение количества воды во фторидсодержащем растворе ЭГ приводит к уменьшению вязкости раствора и, как следствие, облегчению диффузии ионов H⁺ и F⁻ внутри пористой структуры, что улучшает взаимодействие фторид-ионов с TiO₂. Таким образом, при малом количестве воды во фторидсодержащем растворе ЭГ из-за высокой вязкости сильно ограничена диффузия ионов H⁺ и F⁻, что приводит к низкой скорости растворения TiO₂ и формированию мезопористой структуры. При добавлении воды происходит снижение вязкости и улучшение диффузии ионов H⁺ и F⁻, что приводит к образованию упорядоченной структуры из НТ TiO₂. Однако, при избытке воды происходит значительное увеличение скорости растворения пленки TiO₂ и скорости образования барьерного слоя, что способствует синтезу весьма дефектных НТ.

³ A. N. Morozov, A. V. Denisenko, A. I. Mihaylichenko, M. Yu. Chayka , Influence of Electrolyte Composition on Morphology of Titanium Dioxide Films Obtained by Titanium Anodization in a Circulated Mixing Cell // Nanotechnologies in Russia.2019. V.14. №9. p.444-450.

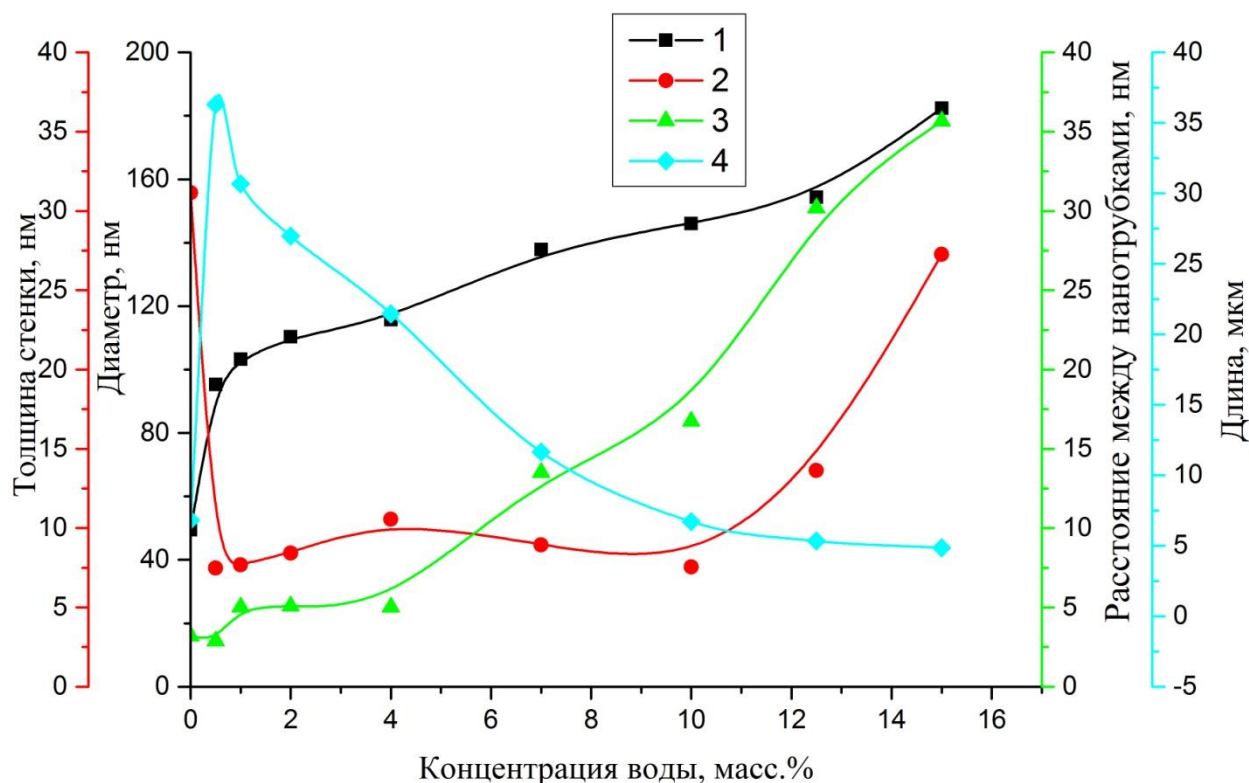


Рисунок 3.6 – Влияние содержания воды в растворе анодирования на различные геометрические характеристики нанотрубок : 1 – внутренний диаметр, 2 – толщина стенки, 3 – расстояние между нанотрубками, 4 – длина нанотрубок

3.1.3.3 Содержание фтора в НТ

Для изучения влияния концентрации воды в электролите на содержание фтора в НТ был проведен рентгенофлуоресцентный анализ образцов. Полученные данные приведены на рисунке 3.7. Стоит отметить, что при вариации параметров анодирования содержание титана и кислорода существенно не изменяется. Согласно механизму, описанному выше, вода влияет на оба процесса (электрохимическое образование и химическое травление) протекающих во время анодирования титана во фторид содержащем электролите.

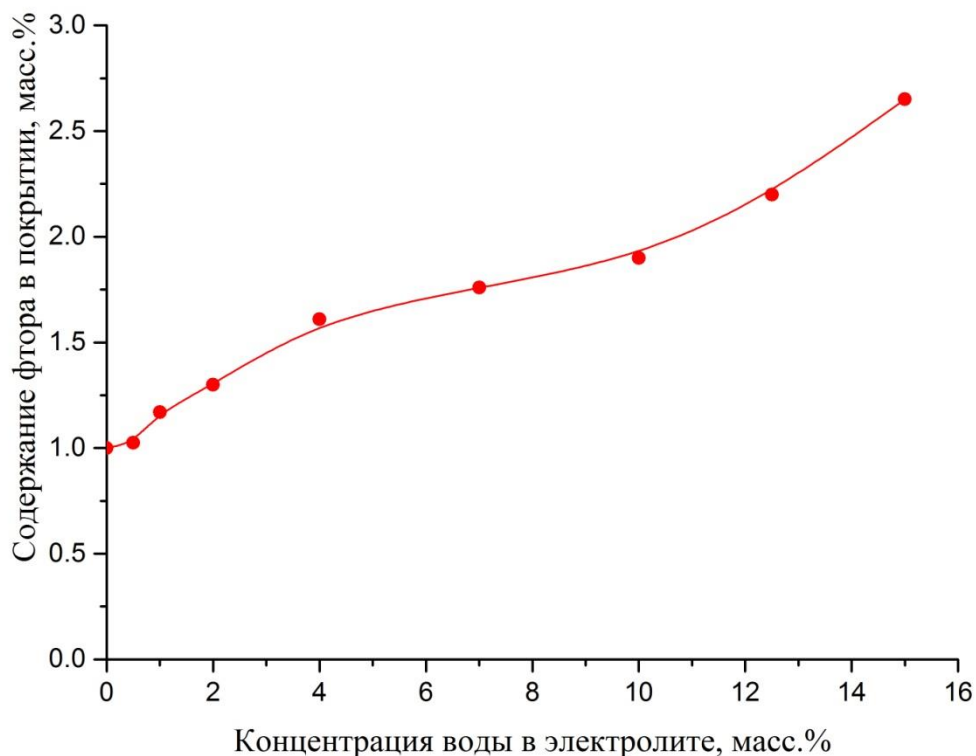


Рисунок 3.7 – Влияние концентрации воды в электролите анодирования на содержание фтора в покрытии

С ростом концентрации воды в электролите происходит увеличение содержания фтора в полученных нанотрубках диоксида титана. Хотя стоило ожидать снижения содержания фтора в покрытии из-за увеличения соотношения концентрации воды и фторида аммония, данный факт будет описан подробнее ниже.

3.1.3.4 Фотокаталитическая активность

В результате роста содержания воды в диапазоне 0.5–10 масс.% происходит незначительное изменение фотокаталитической активности в реакции окисления МГ, как видно на рисунке 3.8. Аномально низкая ФК активность образцов, полученных при содержании воды в электролите 15 масс.% и в электролите без добавления воды, связана с изменением морфологии получаемых покрытий, а также увеличением толщины стенки НТ.

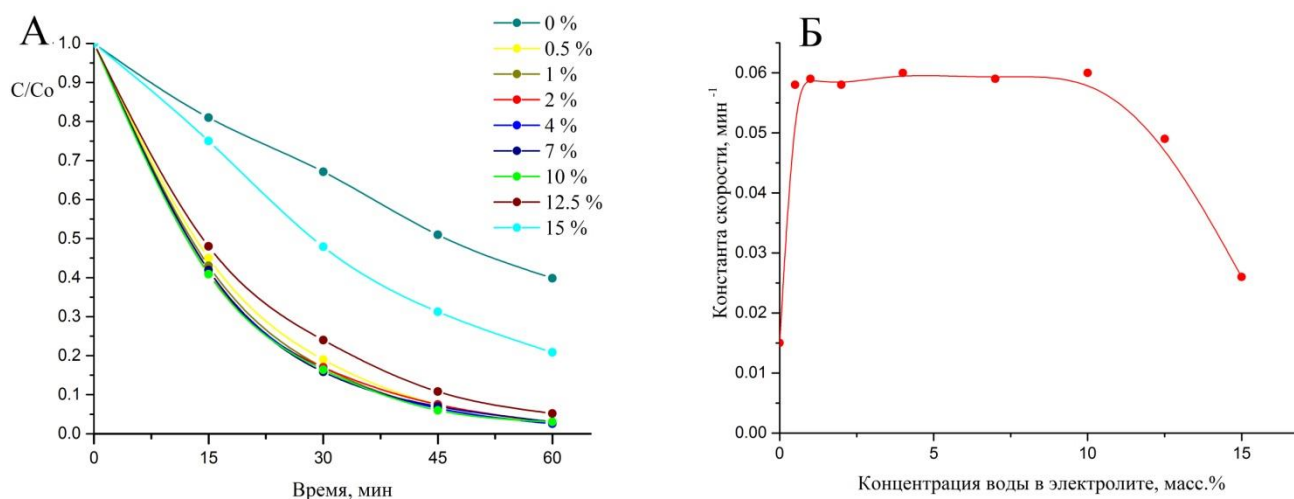


Рисунок 3.8 – А - Кинетические кривые окисления метиленового голубого на образцах НТ TiO₂, полученных методом анодирования в этиленгликолевых растворах состава (масс. %): NH₄F – 0.5 и разным количеством воды. Б - константы скорости реакции фотоокисления метиленового голубого в зависимости от концентрации H₂O в растворе электролита анодирования

Увеличение толщины стенки приводит к повышенной степени рекомбинации зарядов из-за увеличения инертного объема материала, что пагубно влияет на квантовый выход фотокаталитического процесса. Как представлено выше, при содержании воды в электролите 0 и 15 масс.% происходит нарушение гексагональной упорядоченности получаемой структуры. Нарушение упорядоченности вызывает разбалансировку поверхности по энергетике, появляются места локального насыщения красителем, уменьшается оптическая доступность поверхности, что снижает активную площадь. В результате константа скорости реакции падает с 0.060 мин⁻¹ до 0.027 мин⁻¹ с ростом содержания воды в электролите в диапазоне 0.5–15 масс.%, а для образца, полученного в электролите без добавления воды, составила 0.015 мин⁻¹.

3.1.4 Влияние концентрации фторида аммония в растворе анодирования на свойства НТ

3.1.4.1 Анализ хроноамперных данных

Для изучения влияния концентрации фторида аммония в электролите на структурные свойства были получены образцы НТ TiO_2 анодированием титана в растворе с различным содержанием NH_4F . Все эксперименты осуществлялись при постоянных значениях температуры раствора (25°C), напряжении анодирования (60В) и продолжительности процесса (180 мин). Согласно хроноамперным кривым, представленным на рисунке 3.9, в процессе анодирования происходит непрерывное изменение плотности тока, связанное с изменением толщины и структуры анодного диоксида титана.

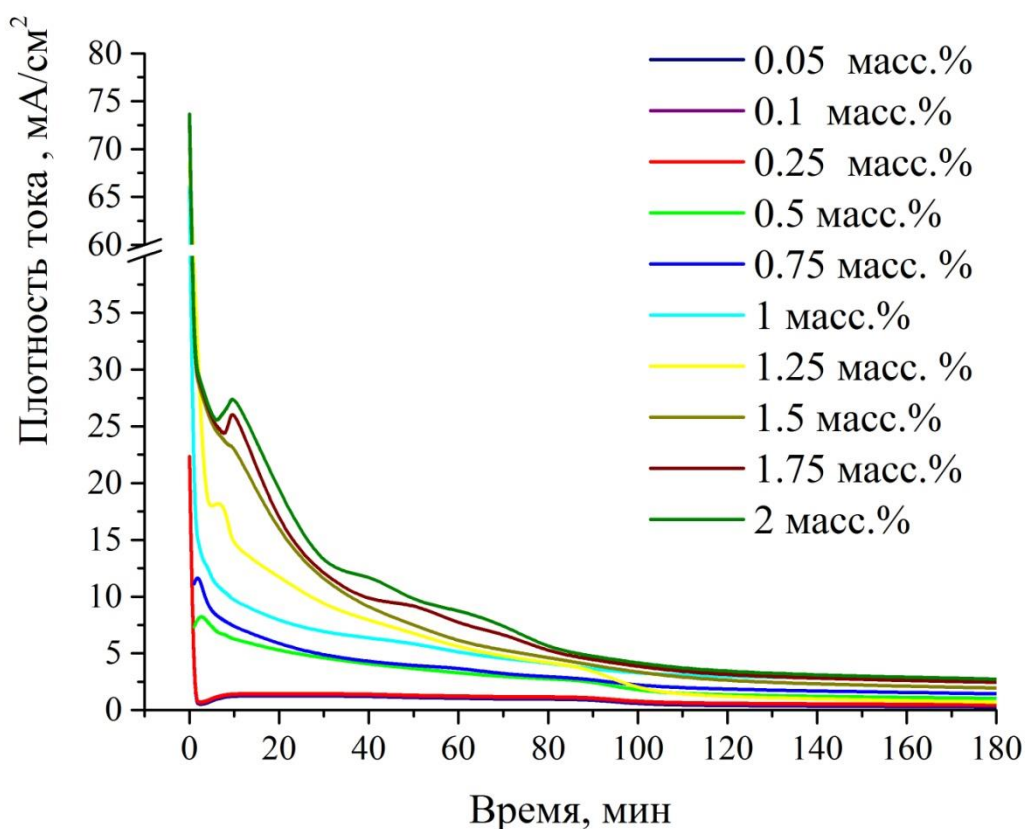


Рисунок 3.9 – Хроноамперные кривые анодирования титана при 60 В и продолжительностью 180 минут в этиленгликоле, содержащем 4 масс. % H_2O и различное количество NH_4F

Стоит отметить, что при варьировании содержания фторида аммония в электролите в диапазоне 0.5 – 2 масс. % общий характер хроноамперных кривых сохраняется, основные отличия наблюдаются в значениях плотности тока анодного окисления титана, что определяет скорость роста нанотрубок TiO_2 . Хроноамперные кривые анодирования титана в электролите с содержанием NH_4F менее 0.5 масс.% отличаются отсутствием экстремума плотности тока на кривой. После последовательного экспоненциального падения происходит монотонный рост плотности тока до определенного значения. Предположительно, в результате понижения концентрации NH_4F до 0.25 масс.% существенно уменьшается скорость растворения диоксида титана под воздействием фторид ионов, вследствие малого количества фторид ионов в электролите.

Образование нанотрубчатого массива TiO_2 можно подразделить на несколько этапов. На первом этапе происходит электрохимическое окисление титана с образованием плотного оксидного слоя диоксида титана. Оксидный слой создает значительное омическое сопротивление, что приводит к резкому падению плотности тока на первом участке хроноамперных кривых, как видно на рисунке 3.9. Дальнейший переход от снижения плотности тока к росту, результат травления плотного барьерного слоя фторид ионами электролита. В результате травления улучшается подвод реагентов, участвующих в токообразующих реакциях на аноде, как следствие, плотность тока увеличивается, достигает максимума, затем монотонно уменьшается до определенного значения. Монотонное падение обусловлено переходом процесса в диффузионную область, плотность тока на данном этапе в основном зависит от диффузии ионов внутри нанотрубок к анодному пространству. Как видно из рисунка 3.9, размытие и смещение пика плотности тока наблюдается с увеличением концентрации NH_4F в электролите до 1.5 масс.%. Из-за роста содержания фторида аммония в растворе, возникает сильный градиент концентрации реагентов между приграничным анодным пространством и у основания зародышей нанотрубок (пор). За счет градиента

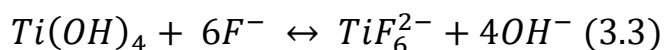
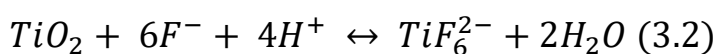
происходит улучшение диффузии фторид ионов ко дну пор, в результате чего барьерный слой, вносящий основной вклад в омическое сопротивление системы, подвергается более интенсивному травлению. Благодаря интенсификации травления, скачок плотности тока возрастает, в связи с этим наблюдается общая тенденция к росту тока анодирования, а также уширению пика.

3.1.4.2 Морфология и геометрические характеристики

На рисунке 3.10 представлены микрофотографии поверхности и скола пленок TiO_2 , полученных при различных концентрациях NH_4F в растворе анодирования.

С помощью РЭМ-изображений (рисунок 3.10) установлено, что образование пленок из высокоорганизованных НТ TiO_2 происходит в диапазоне концентраций NH_4F от 0.1 до 2.0%. При содержании NH_4F 0.05% наблюдается формирование дефектной и неупорядоченной мезопористой пленки толщиной 2.8 ± 0.2 мкм со средним диаметром пор 34 ± 5 нм. В то же время на микрофотографии скола образца пленки можно выделить образование трубчатых частиц, что свидетельствует о начале формирования НТ TiO_2 . Формирование плотного массива нанотрубок диоксида титана на поверхности металлического субстрата происходит лишь с увеличением концентрации ионов F^- .

Образование мезопористой пленки TiO_2 при содержании NH_4F 0.05 масс.% в растворе электролита связано с недостаточной концентрацией фторид-ионов в растворе. Принимая во внимание тот факт, что образование пустот между порами в процессе анодирования Ti , с дальнейшим образованием отдельных нанотрубок представляет собой результат химического травления соединений титана фторид ионами:



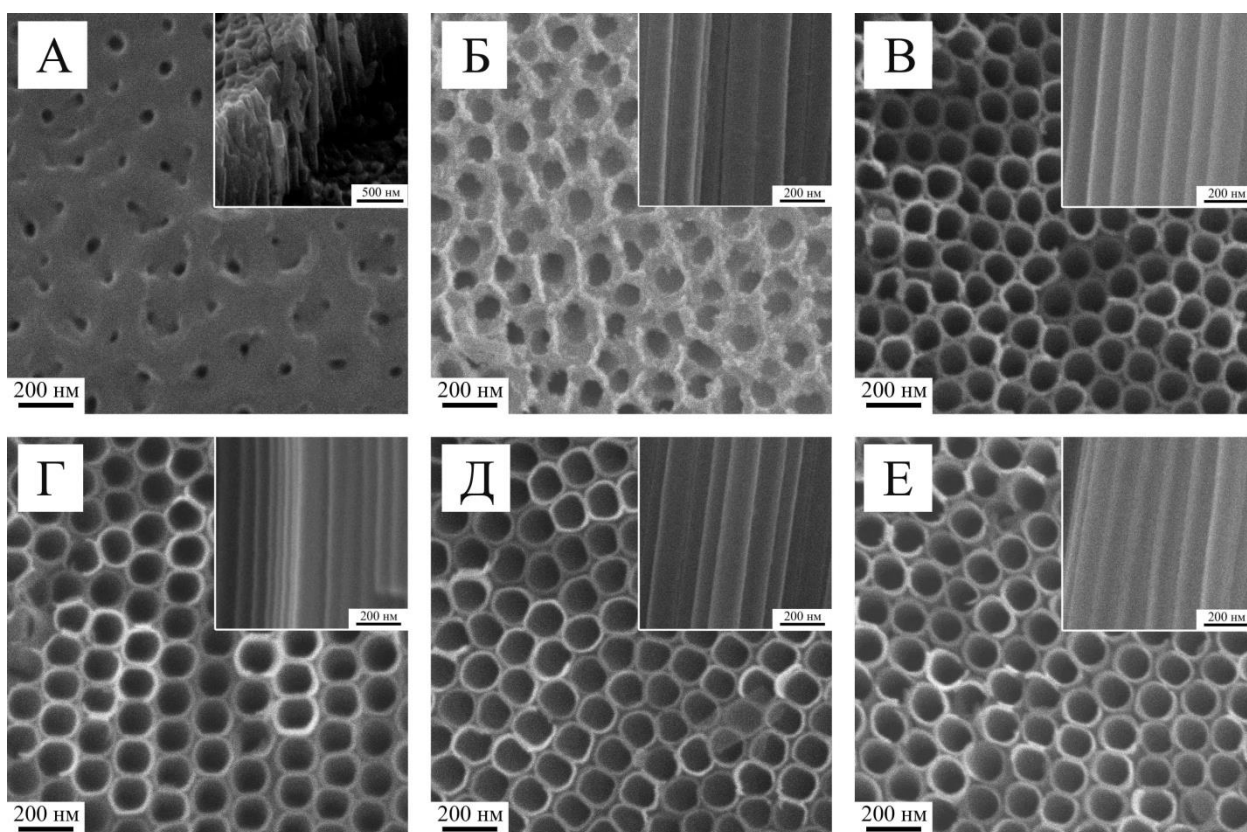


Рисунок 3.10 – Микрофотографии поверхности и скола образцов пленок TiO_2 , полученных анодированием титана при 60 В и продолжительности синтеза 3 часа в этиленгликоле, содержащем 4 масс.% H_2O и различное количество NH_4F , (масс. %): (а) – 0.05, (б) – 0.1, (в) – 0.25, (г) – 0.5, (д) – 1, (е) – 2

По-видимому, при концентрации NH_4F менее 0.1% содержания фторид-ионов в исследуемом электролите недостаточно для эффективного растравливания анодной пленки TiO_2 . Выбор верхнего предела изучаемой концентрации NH_4F , равной 2%, обусловлен ограниченной растворимостью соли в ЭГ, содержащем 4% воды.

В соответствии с данными РЭМ (рисунок 3.10) пленки, полученные в диапазоне концентраций NH_4F от 0.1 до 2.0%, состоят из плотноупакованных НТ TiO_2 , которые обладают открытой пористой структурой с локальной гексагональной самоорганизацией, гладкой внешней поверхностью и узким распределением по размерам. Согласно изображениям сколов пленок, НТ TiO_2 расположены параллельно друг другу и являются однородными по всей толщине пленки. При анализе полученных РЭМ-изображений установлено,

что изменение концентрации NH_4F в пределах 0.1–2.0% не оказывает влияния на среднее значение внутреннего диаметра и толщину стенки НТ TiO_2 на поверхности пленки, которые составили 115 ± 10 и 10 ± 2 нм соответственно. Более того, все полученные образцы имеют высокую степень упорядоченности НТ TiO_2 .⁴

Исходя из того, что формирование пустот между нанотрубками обусловлено растворением соединений титана ионами фтора, можно предположить, что структура внешней поверхности стенки нанотрубок зависит от соотношения скоростей образования и растворения соединений титана. При превалировании скорости растворения, внешняя поверхность стенки нанотрубки TiO_2 подвергается интенсивному травлению, в результате чего образуется гладкая поверхность. Увеличение скорости растворения, может являться результатом повышения содержания NH_4F в растворе электролита. В результате действия электрического поля большая часть фторид – ионов движется в направлении дна поры нанотрубки, в связи с этим вероятность нахождения фторид-ионов в пространстве между порами уменьшается, тем самым снижается скорость растворения диоксида титана между порами, а в случае образца полученного в растворе с концентрацией NH_4F равной 0.05 масс.% нивелируется скоростью образования диоксида титана. С увеличением концентрации NH_4F в растворе, вероятность нахождения фторид-ионов в пространстве между порами увеличивается, за счет возрастания концентрации частиц F^- на границе раздела фаз оксид/электролит. В связи с увеличением локальной концентрации фторид ионов в пространстве между трубками, в ходе анодирования образуется гладкая структура внешней поверхности нанотрубок, что подтверждается микрофотографиям скола образцов НТ TiO_2 (рисунок 3.10).

⁴ A. N. Morozov, A. V. Denisenko, A. I. Mihaylichenko, M. Yu. Chayka, Influence of Electrolyte Composition on Morphology of Titanium Dioxide Films Obtained by Titanium Anodization in a Circulated Mixing Cell // Nanotechnologies in Russia. 2019. V.14. №9. p.444-450.

По данным микроскопии были оценены геометрические характеристики НТ TiO₂, эти данные представлены на рисунке 3.11.

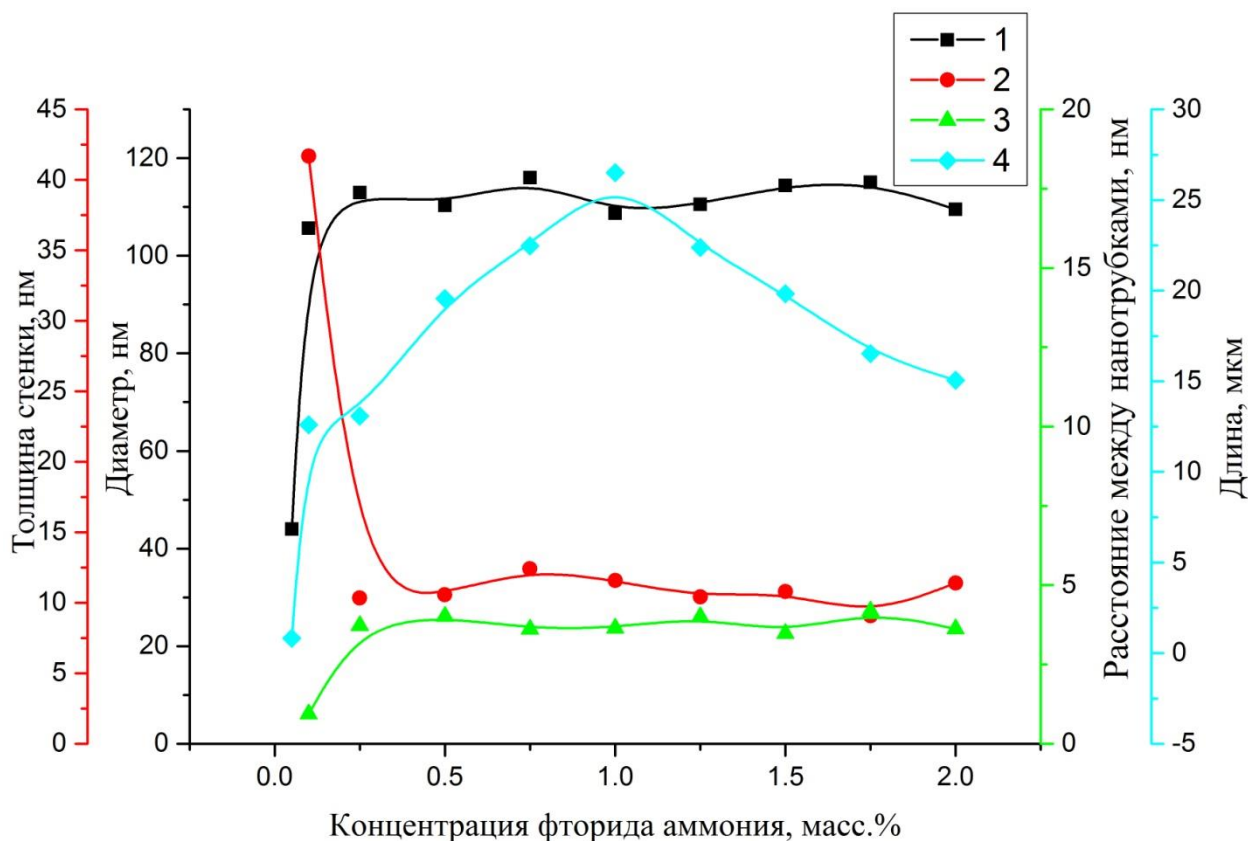


Рисунок 3.11 – Влияние содержания фторида аммония на различные геометрические характеристики нанотрубок: 1 – внутренний диаметр, 2 – толщина стенки, 3 – расстояние между нанотрубками, 4 – длина нанотрубок

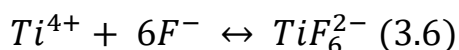
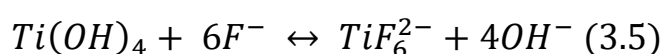
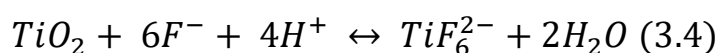
При анализе микрофотографий сколов пленок была установлена зависимость длины НТ от концентрации NH₄F. Видно, что с увеличением концентрации NH₄F в растворе анодирования от 0.1 масс.% до 1 масс.% происходит плавный рост длины НТ TiO₂ с 12.6 мкм до 27.50 мкм. При дальнейшем увеличении концентрации NH₄F наблюдается снижение длины. Характер данной зависимости обусловлен тем, что рост концентрации NH₄F в растворе анодирования приводит к увеличению скорости взаимодействия фторид-ионов с плотной пленкой TiO₂. Как результат этого, происходит увеличение скорости растворения оксида титана на дне НТ, что определяет их рост в длину, и увеличение скорости растворения верхней части НТ, что уменьшает их длину. Таким образом, при увеличении концентраций NH₄F от

0.1 до 1.00 масс.% под действием электрического поля возрастает скорость взаимодействия фторид-ионов с оксидом титана на дне НТ, что приводит к росту длины формируемых НТ. Из-за диффузионных ограничений внутри НТ, при дальнейшем увеличении содержания NH_4F , происходит рост концентрации фторид-ионов на поверхности пористой пленки, что приводит к увеличению скорости растворения НТ и, как следствие, уменьшению их длины. Изменение содержания фторида аммония в электролите в диапазоне 0.25 – 2 масс.% существенно не влияет на приращении толщины стенки нанотрубок и расстояния между ними, средние значения величин которых составили соответственно 10.8 нм и 3.6 нм. Рост диаметра на участке кривой от 0.05 масс% ФА до 0.25 масс.% по оси абсцисс обусловлен переходом от пористой структуры к нанотрубчатой. Дальнейшего значительного сдвига от среднего значения внутреннего диаметра (115 нм) не наблюдается во всем исследуемом диапазоне.

3.1.4.3 Содержание фтора в НТ

Для изучения элементного состава образцов был проведен рентгенофлуоресцентный анализ. По полученным данным построена графическая зависимость изменения содержания фтора в покрытии от концентрации фторида аммония в растворе анодирования, которая представлена на рисунке 3.12.

Согласно работе [252], фтор в структуре НТ присутствует в виде оксофтортитана, который образуется в результате разложения гексафтортитаната аммония при термообработке [252]. Гексафтортитанат ион образуется в процессе анодирования, в результате взаимодействия фторид ионов с ионами и соединениями титана по следующим реакциям:



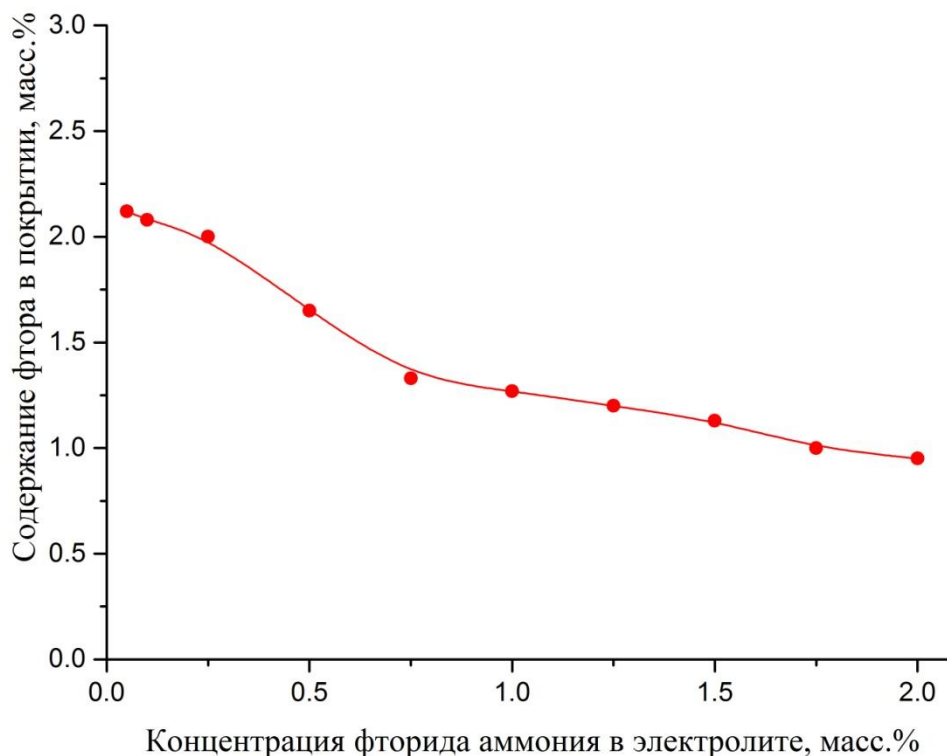


Рисунок 3.12 – Изменение содержания фтора в покрытиях в зависимости от концентрации фторида аммония в растворе анодирования

В дальнейшем образуется комплексное соединение гексафтортитанат аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$, которое, согласно [252], кристаллизуется на стенках нанотрубок TiO_2 .

Стоит ожидать, что с увеличением концентрации фторида аммония в электролите, количество фтора в покрытиях увеличится, за счет смещения равновесия реакций в сторону образования гексафтортитанат иона. Однако, как видно из рисунка 3.12, с ростом концентрации фторида аммония в электролите содержание фтора в покрытиях уменьшается с 2.12 масс.% до 0.95 масс.%.

Суммируя с данными, представленными в пункте «Влияние количества воды в растворе анодирования на свойства НТ», можно предположить, что в процессе анодирования титана во фторид содержащих растворах внедрение атомов фтора в структуру диоксида титана протекает по сложному механизму. Согласно [10], в водных фторид содержащих средах, ион титана может

образовывать аква- и гидроксо-комплексы переменного состава. В результате дальнейшей термообработки образцов, происходит деструкция сложных фтортитанат солей. С увеличением концентрации воды в растворе анодирования, происходит образование аква- и гидроксо- замещенных комплексов титана с включением ионов фтора, в результате разложения которых образуются оксофтортитанаты. Образование сложных комплексных соединений титана увеличивает степень допирования атомами фтора нанотрубок диоксида титана.

3.1.4.4 Фотокаталитическая активность

Экспериментальные данные по кинетике фотоокисления метиленового голубого на НТ TiO_2 , полученных в растворе анодирования с разным содержанием NH_4F , представлены на рисунке 3.13.

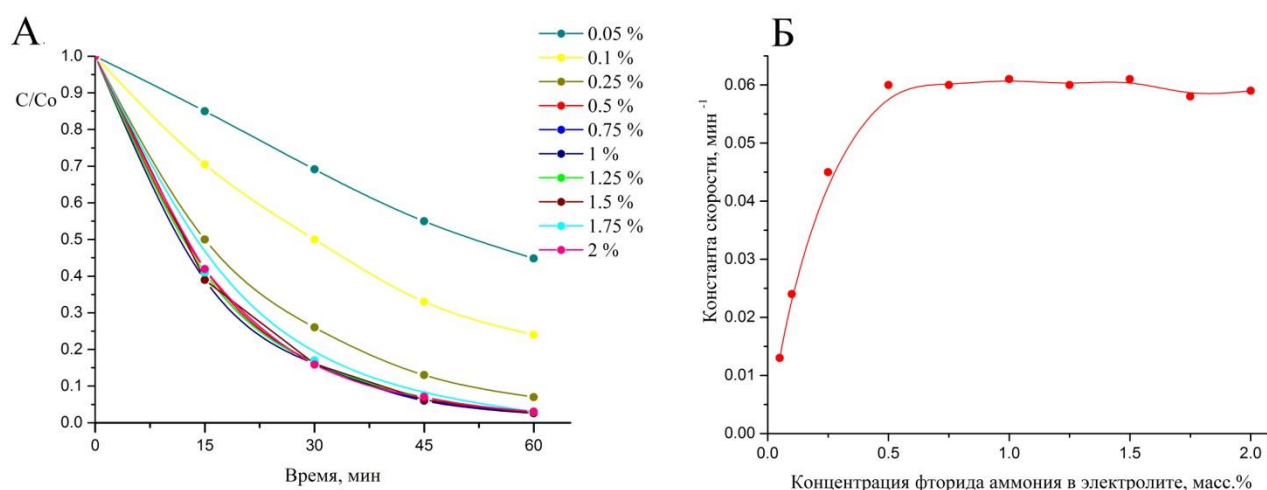


Рисунок 3.13 – А - Кинетические кривые окисления метиленового голубого на образцах НТ TiO_2 , полученных методом анодирования в этиленгликолевых растворах состава (масс.%): H_2O - 4.00, NH_4F - 0.05 ÷ 2. Б - константы скорости реакции фотоокисления метиленового голубого в зависимости от концентрации NH_4F в растворе электролита анодирования

Как видно из рисунка 3.13 А, все образцы проявляют фотокаталитическую активность в реакции окисления МГ. Однако, образцы, полученные в электролитах с 0.05 по 0.25 масс.% NH_4F , демонстрируют

меньшую ФК активность относительно остальных образцов. Из полученных данных были рассчитаны константы скорости реакции первого порядка. На рисунке 3.13 Б представлена зависимость константы скорости реакции первого порядка от концентрации фторида аммония в электролите анодирования. С ростом концентрации фторида аммония в растворе анодирования в диапазоне 0.05÷2 масс.% значение константы скорости увеличивается от 0.013 мин⁻¹ до 0.061 мин⁻¹. На основании данных микроскопии аномально низкую ФК активность образца, полученного в электролите с содержанием 0.05 масс.% NH₄F, можно объяснить образованием пористой структуры, а не нанотрубчатой, что хорошо видно на рисунке 3.13 А. Рост ФК активности связан с увеличением активной площади поверхности катализатора, что связано с изменением длины нанотрубок, посредством увеличения концентрации фторида аммония в растворе анодирования.

3.1.5 Влияние температуры анодирования на свойства НТ

3.1.5.1 Анализ хроноамперных данных

На рисунке 3.14 представлены хроноамперные данные анодирования титана при различной температуре и постоянном напряжении 60 В в электролите состава: NH₄F – 0.5 масс.%, H₂O – 10 масс.%, остальное ЭГ.

Как видно из рисунка 3.14, общая тенденция роста плотности тока с увеличением температуры анодирования наблюдается во всем исследуемом диапазоне. По характеру хроноамперной зависимости, стоит отметить, существенное отличие кривых тока анодирования при температуре 15 °С и 55 °С. Следует отметить, отсутствие возрастания плотности тока на первых участках кривой для анодирования титана при 15 °С на всей протяженности кривой наблюдается монотонное падение тока в процессе анодирования. В то же время, для всех остальных образцов характерно наличие возрастания плотности тока анодирования и наличие экстремума на начальном этапе.

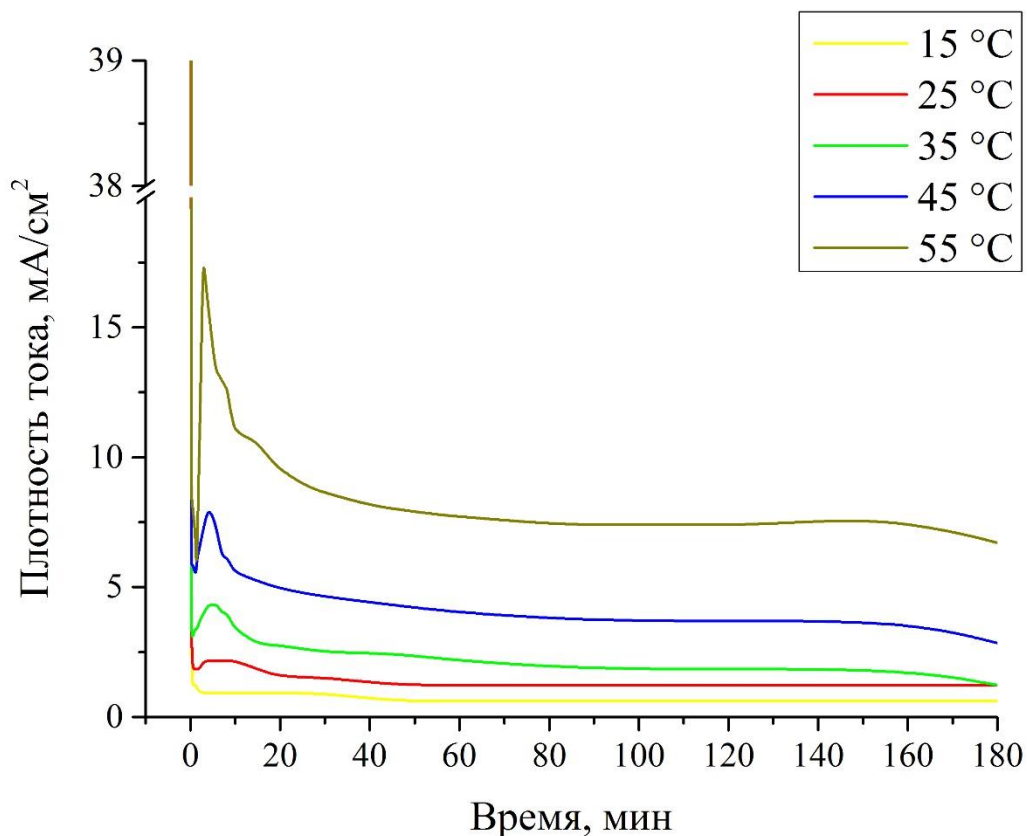


Рисунок 3.14 – Хроноамперные кривые анодирования титана при 60 В, продолжительностью 180 минут в этиленгликоле, содержащем 0.5 масс.% NH_4F , 4 масс.% H_2O , при различной температуре анодирования.

С ростом температуры происходит увеличение пика в абсолютных значениях, что связано с изменением скорости роста нанотрубок. Как известно, при увеличении температуры скорость химической реакции увеличивается. С ростом температуры возрастает подвижность ионов в растворе за счет снижения вязкости среды, тем самым уменьшается влияние диффузионных ограничений процесса. Из всего вышесказанного можно сделать вывод о том, что с ростом температуры процесс формирования нанотрубок интенсифицируется. Судя по хроноамперограммам, можно предположить об увеличении длины нанотрубок за счет роста общего количества электричества затраченного на процесс анодирования.

3.1.5.2 Морфология и геометрические характеристики

Методом РЭМ было проведено изучение морфологии и геометрических характеристик НТ TiO_2 , получаемых при различной температуре анодирования. На рисунке 3.15 представлены микрофотографии поверхности и скола образцов, синтезируемых при различной температуре анодирования.

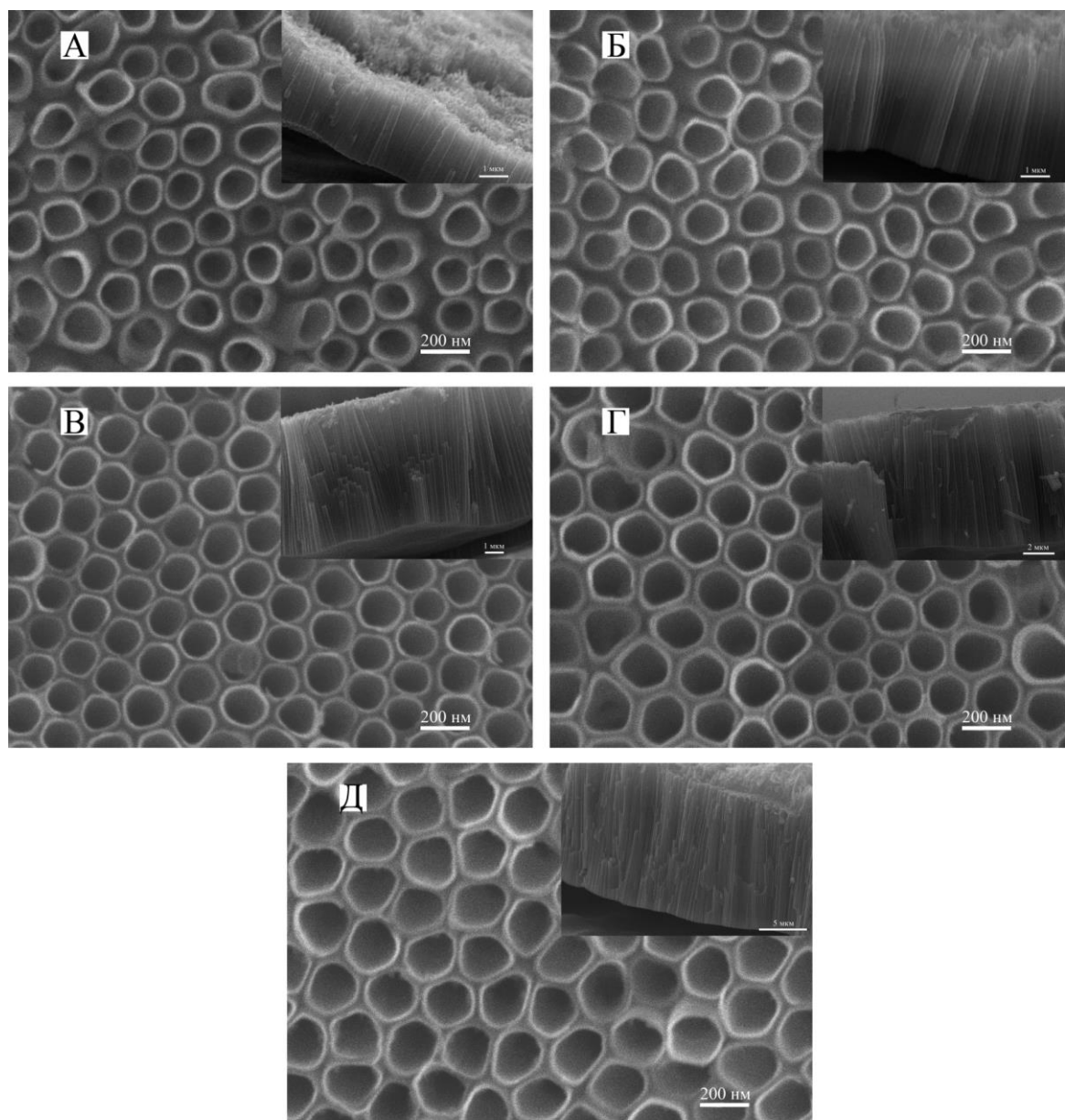


Рисунок 3.15 – Микрофотографии поверхности и скола образцов НТ TiO_2 , полученных методом анодирования в растворе электролита состава 0.5 масс.% NH_4F , 10 масс.% H_2O , 89.5 масс.% этиленгликоль; при напряжении анодирования 60 В и температуре : А – 15 °С, Б – 25 °С, В – 35 °С, Г – 45 °С, Д – 55 °С.

Из рисунка 3.15 видно, что НТ взаимопараллельны и перпендикулярны металлическому субстрату. Нанотрубки, полученные при температуре анодирования 15 °С (рисунок 3.15 А), отличаются наличием пространственных дефектов в виде нарушения параллельности относительно друг друга. Как показано на рисунке 3.15 б,в,г, нанотрубки плотно примыкают друг к другу и обоюдно параллельны по всей длине, что говорит о высокой степени упорядоченности, в отличие от нанотрубок, полученных при 15 °С. Однако, с ростом температуры анодирования существенных изменений в морфологии покрытий из НТ не наблюдается.

На рисунке 3.16 приведены графические зависимости геометрических характеристик нанотрубок TiO₂ от температуры анодирования.

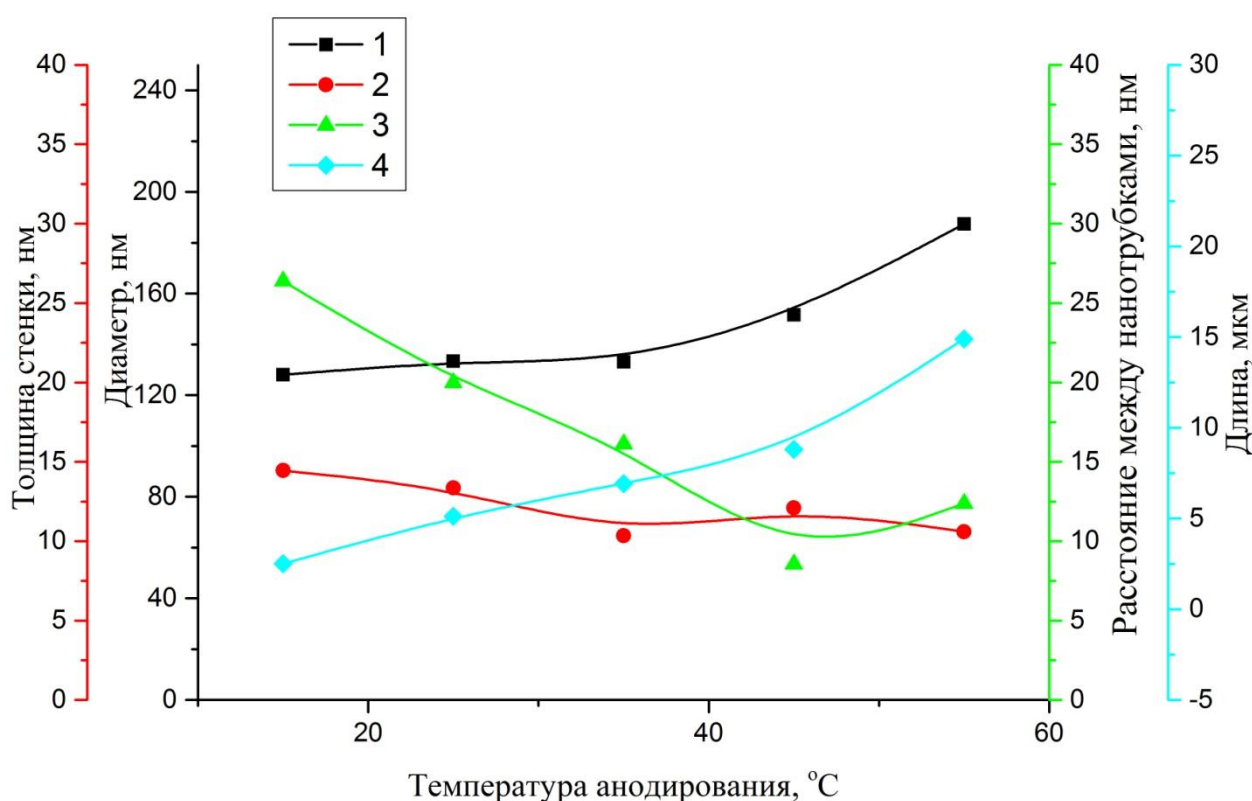


Рисунок 3.16 – Влияние температуры анодирования на различные геометрические характеристики нанотрубок: 1 – внутренний диаметр, 2 – толщина стенки, 3 – расстояние между нанотрубками, 4 – длина нанотрубок

Как видно на рисунке 3.16, с ростом температуры анодирования происходит увеличение длины нанотрубок. Длина нанотрубок изменяется от

2.5 мкм до 14.9 мкм. Важно отметить, что толщина стенки и расстояние между трубками уменьшается с 14 до 10.6 нм и с 26 до 9 нм, соответственно. В диапазоне 15 – 35 °С изменение температуры существенно не влияет на внутренний диаметр нанотрубок TiO₂, который равен ≈ 133 нм, однако, с дальнейшим повышением температуры до 55 °С происходит рост диаметра. Внутренний диаметр нанотрубок при температуре анодирования 55 °С составил 187 нм. Предположительно, с повышением температуры анодирования увеличивается доля хаотичного теплового движения ионов в растворе, с учетом того, что миграция ионов внутрь нанотрубок затруднена, при температуре выше 45 °С происходит растравливание трубок на поверхности. В результате чего, внутренний диаметр НТ увеличивается в интервале температур анодирования 45 – 55 °С. Как известно, зависимость вязкости жидкостей от температуры имеет обратно пропорциональный характер. За счет понижения вязкости среды, подвижность ионов в растворе возрастает, происходит интенсификация процессов образования структуры. В результате чего, в диапазоне 15 - 55 °С наблюдается изменение геометрических характеристик нанотрубок.

3.1.5.3 Содержание фтора в НТ

Исследование влияния температуры анодирования на содержание фтора в составе получаемых НТ TiO₂ было проведено с помощью рентгенофлуоресцентного анализа. Полученные данные представлены на рисунке 3.17.

Представленные на рисунке 3.17 данные, позволяют сделать вывод о том, что корреляции между температурой анодирования и содержанием фтора в покрытии не наблюдается. За счет влияния на диффузионные параметры процесса получения, варьирование температуры анодирования приводит интенсификации процесса в целом, но не изменению механизма формирования НТ и фторсодержащих соединений.

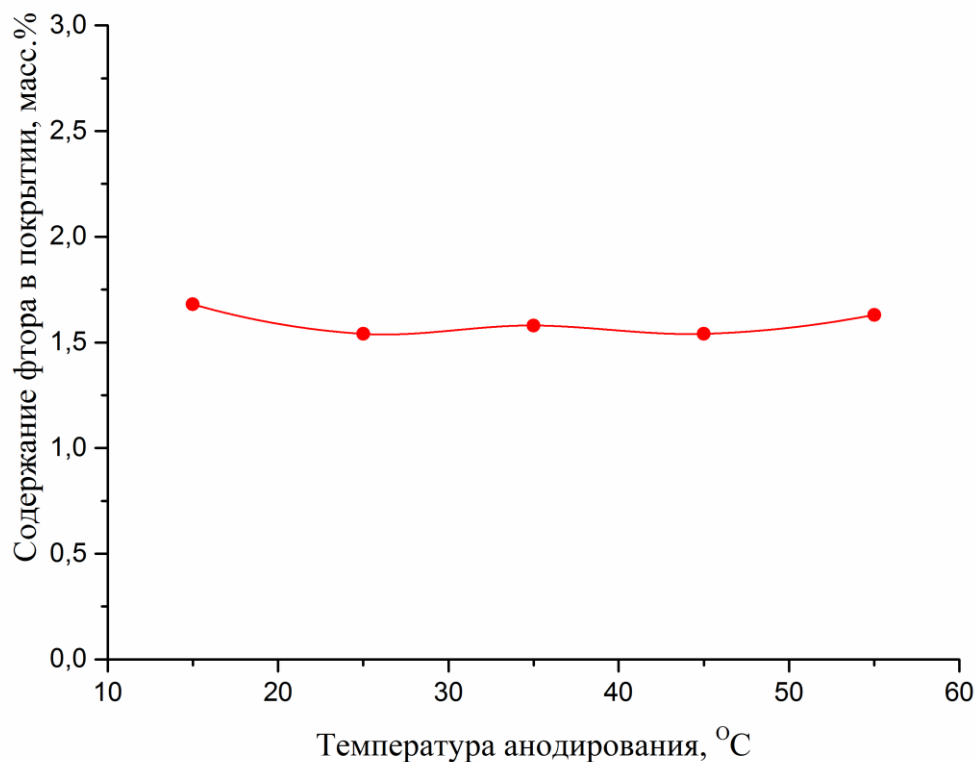


Рисунок 3.17 – Влияние температуры анодирования на содержание фтора в НТ покрытия

3.1.5.4 Фотокаталитическая активность

Образцы полученные при разной температуре анодирования демонстрируют схожую фотокаталитическую активность, как видно на рисунке 3.18.

Изменение температуры анодирования приводит к увеличению длины НТ, однако согласно литературному обзору эффективное поглощение света анодными нанотрубками TiO_2 проходит на глубину около 5 – 6 мкм, тем самым рост длины выше 5 мкм не приводит к повышению активной площади фотокатализатора, несмотря на увеличение удельной площади поверхности.

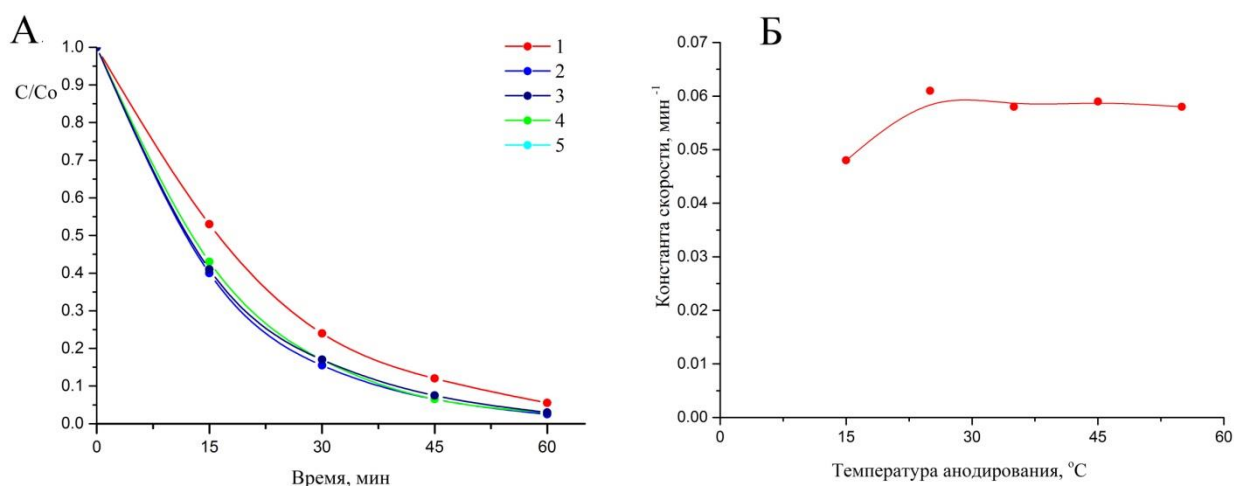


Рисунок 3.18 – А - Кинетические кривые окисления метиленового голубого на образцах НТ TiO₂, полученных методом анодирования в этиленгликолевых растворах состава (масс.%): NH₄F – 0.5, H₂O – 10, где 1 – 15 °С, 2 – 25 °С, 3 – 35 °С, 4 – 45 °С, 5 – 55 °С. Б - константы скорости реакции фотоокисления метиленового голубого в зависимости от температуры анодирования

Аномально низкая ФК активность образца, полученного при 15 °С обусловлена повышенным расстоянием между соседними нанотрубками, которое составляет 26.4 нм.

3.1.6 Влияние напряжения анодирования на свойства НТ

3.1.6.1 Анализ хроноамперных данных

На рисунке 3.19 предоставлены хроноамперные данные процесса анодирования титана при различном напряжении. Согласно представленным данным, средняя плотность тока анодирования растет с увеличением напряжения. Общий характер кривых с вариацией напряжения анодирования не изменяется. Это свидетельствует о том, что увеличение напряжения не ведет к изменениям в механизме формирования НТ TiO₂.

Рост значений плотности тока обусловлен интенсификацией электрохимических и химических процессов, за счет увеличения градиента поля, что в свою очередь влияет на подвижность ионов и диффузионные параметра процесса.

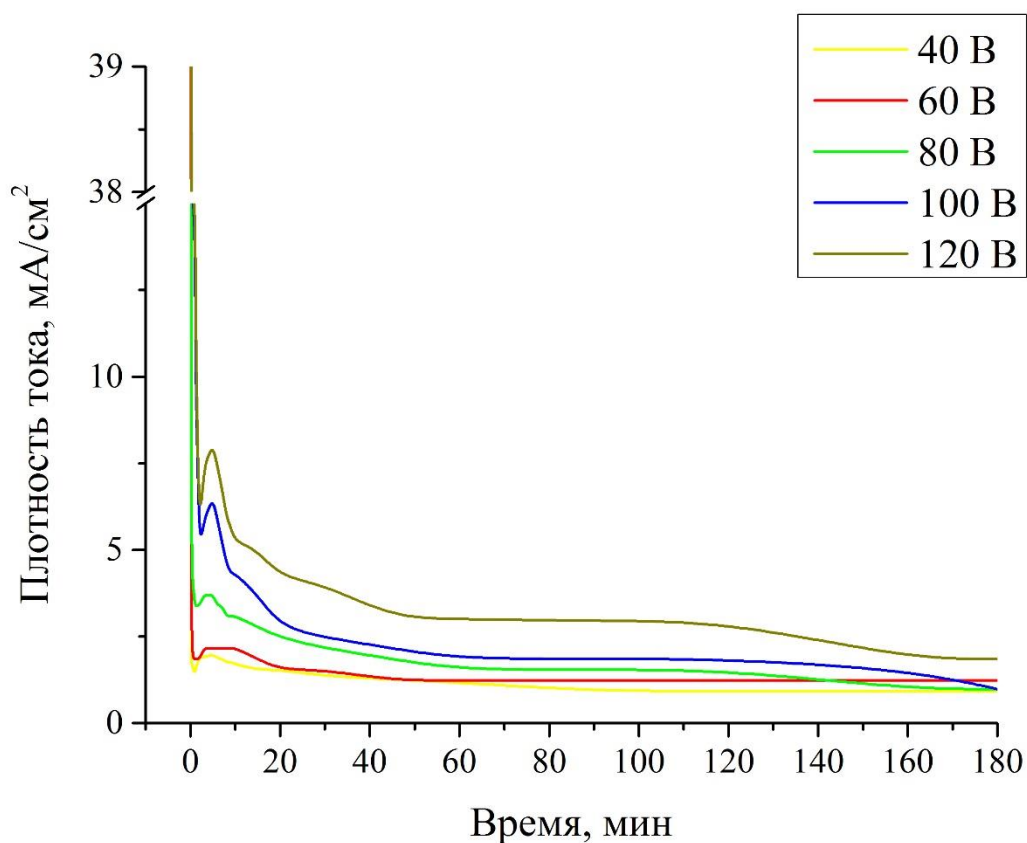


Рисунок 3.19 – Хроноамперные кривые анодирования титана при 25 °C и продолжительностью 180 минут в этиленгликоле, содержащем 0.5 масс.% NH_4F , 4 масс.% H_2O и при различном напряжении анодирования

3.1.6.2 Морфология и геометрические характеристики

За счет роста разницы потенциалов на электродах, перенос зарядов в растворе интенсифицируется, можно предположить, что барьерный оксидный слой, препятствующий движению ионов к металлическому субстрату в местах «зарождения» нанотрубок, будет оказывать меньшее влияние на процесс их формирования. Тем самым потенциальная зона взаимодействия ионов и оксида титана непосредственно вблизи зоны «зарождения» нанотрубки расширяется за счет более сильного градиента поля.

На микрофотографиях образцов, полученных при различном напряжении (рисунок 3.20), видно, что диаметр нанотрубок, а также

расстояние между соседними нанотрубками увеличиваются с ростом напряжения.

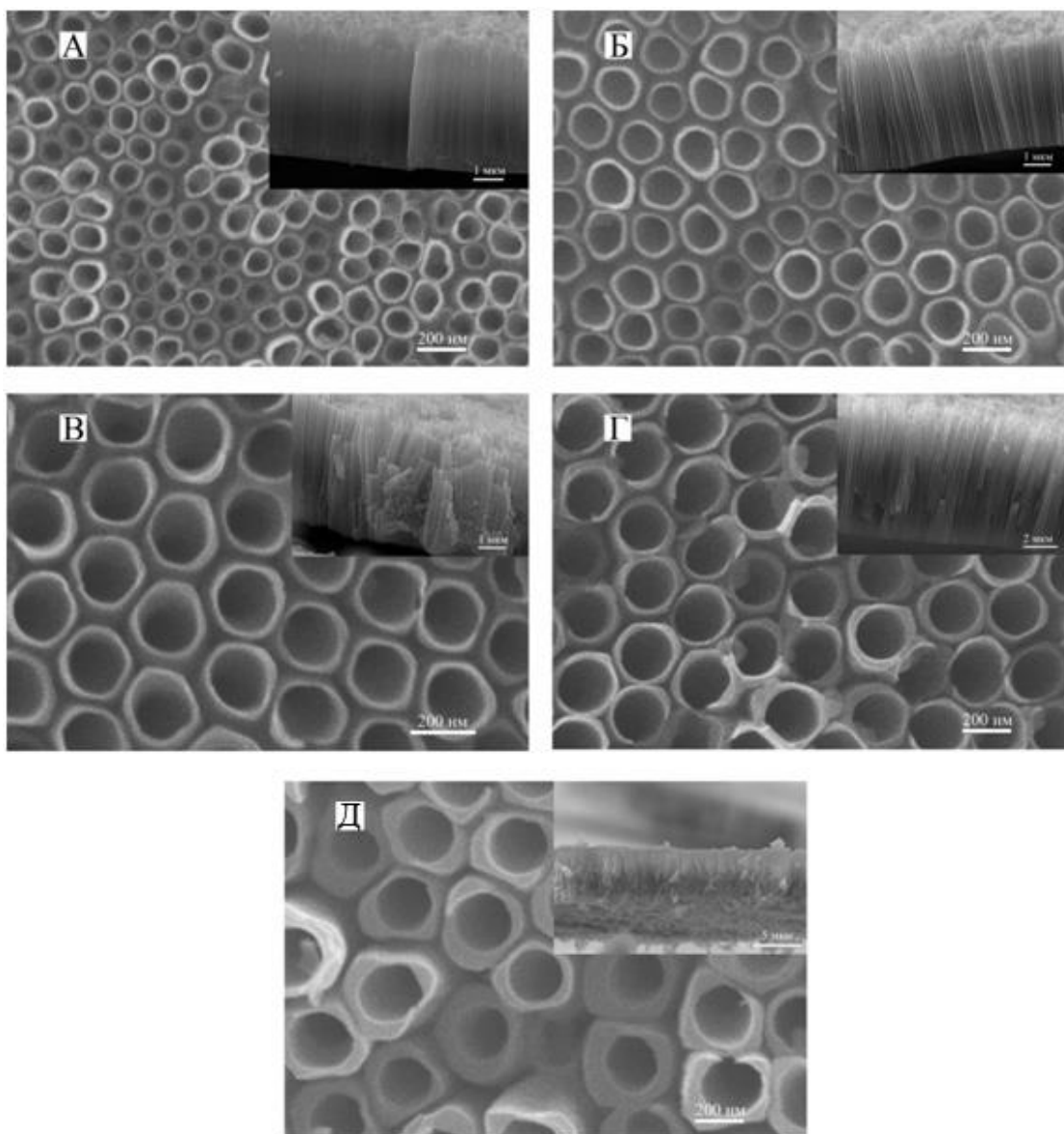


Рисунок 3.20 – Микрофотографии поверхности и скола образцов пленок из НТ TiO_2 , полученных методом анодирования в растворе электролита состава 0.5 масс.% NH_4F , 10 масс.% H_2O , 89.5 масс.% этиленгликоль; при температуре анодирования $25\text{ }^\circ\text{C}$ и напряжении: А – 40 В, Б – 60 В, В – 80 В, Г – 100 В, Д – 120 В

Необходимо отметить существенную разницу в морфологии между нанотрубками, полученными при 40 В и 120 В. В результате возрастания напряжения анодирования упорядоченность структуры повышается,

покрытие становится более однородным. Важно отметить, что нанотрубки параллельны друг другу и перпендикулярны плоскости основания.

По данным РЭМ были оценены геометрические характеристики нанотрубок TiO_2 в зависимости от напряжения анодирования, полученные кривые представлены на рисунке 3.21.

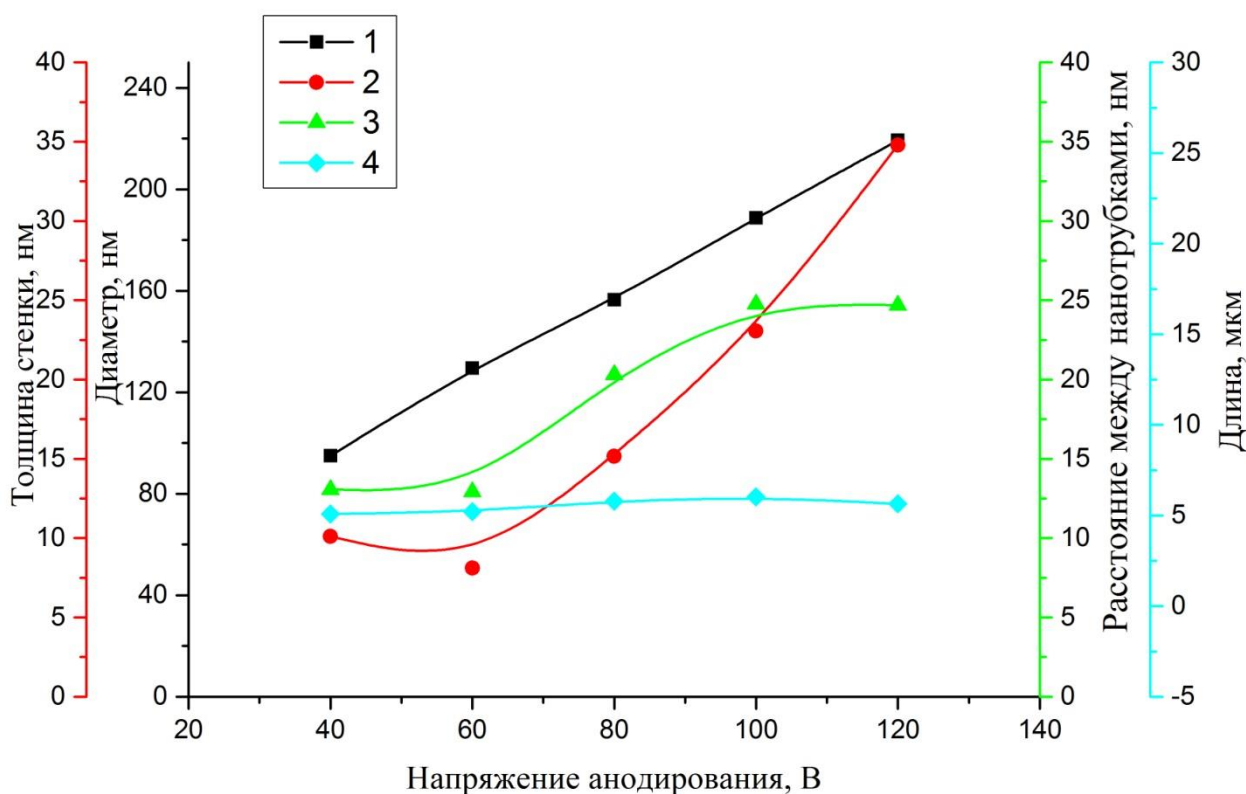


Рисунок 3.21 – Влияние напряжения анодирования на различные геометрические характеристики нанотрубок : 1 – внутренний диаметр, 2 – толщина стенки, 3 – расстояние между нанотрубками, 4 – длина нанотрубок

По характеру кривых (рисунок 3.21), видно, что с ростом напряжения наблюдается существенное изменение внутреннего диаметра нанотрубок. В результате изменения напряжения анодирования с 40 В до 120 В внутренний диаметр нанотрубок линейно увеличивается с 95 нм до 219 нм, соответственно. Тангенс угла наклона прямой равен 1.52, прямая описывается уравнением $d = 1.52 \cdot U + 35.68$, где d – внутренний диаметра нанотрубок, U – напряжение анодирования. Как отмечалось выше, увеличение диаметра НТ обусловлено ростом градиента поля. Существенное приращение длины

нанотрубок не наблюдается, длина растет с 5 мкм до 6 мкм. Важно отметить, что происходит увеличение толщины стенки и расстояние между соседними нанотрубками, тем самым снижается плотность упаковки, что может привести к ухудшению механических свойств покрытия в целом.

3.1.6.3. Содержание фтора в НТ

Методом РФЛА было оценено содержание фтора в НТ покрытиях, полученных при различном напряжении анодирования, данные представлены на рисунке 3.22.

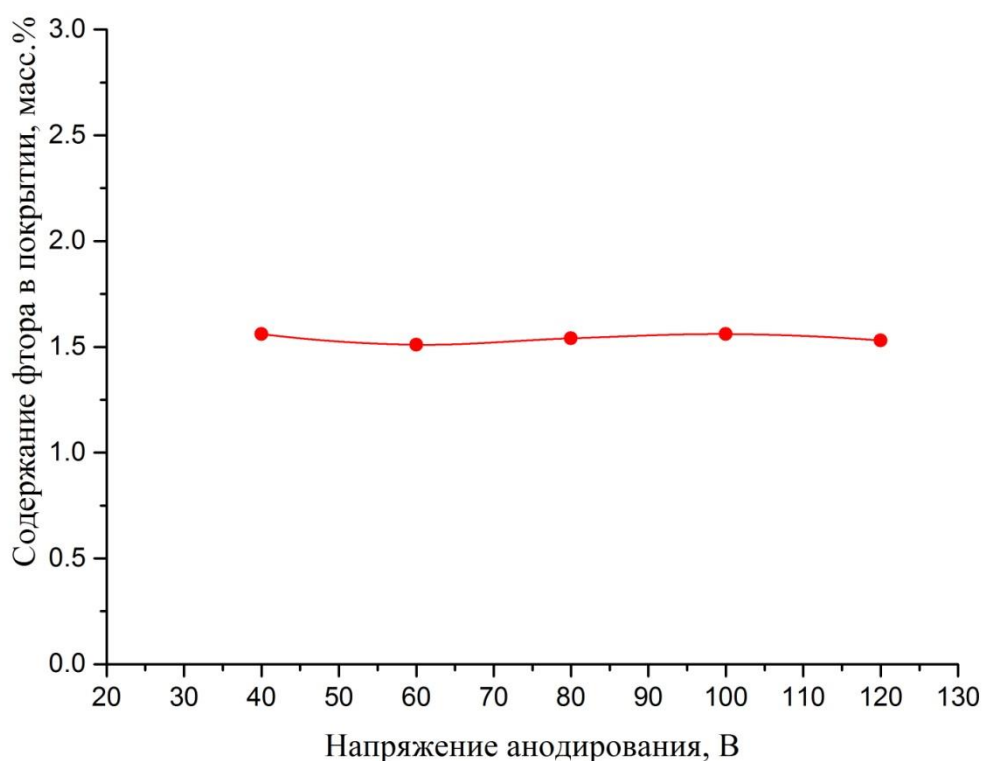


Рисунок 3.22 – Влияние напряжения анодирования на содержание фтора в покрытии

Корреляции между напряжением анодирования и содержанием фтора в НТ не наблюдается, так же как и в случае температуры анодирования. Содержание фтора колеблется в области 1.5 масс.% при варьировании напряжения в диапазоне 40 ÷ 120 В. Наиболее вероятно, что происходит интенсификация процесса образования нанотрубок в целом, без изменений

механизма. С ростом напряжения анодирования диффузия ионов в пространстве оксид/электролит и оксид/металл увеличивается. Тем самым ионы быстрее достигают реакционной зоны.

3.1.6.4. Фотокаталитическая активность

На рисунке 3.23 видно, что образцы, полученные анодированием при 100 и 120 В, демонстрируют наименьшую фотокаталитическую активность по сравнению с образцами, синтезированными при меньших напряжениях анодирования.

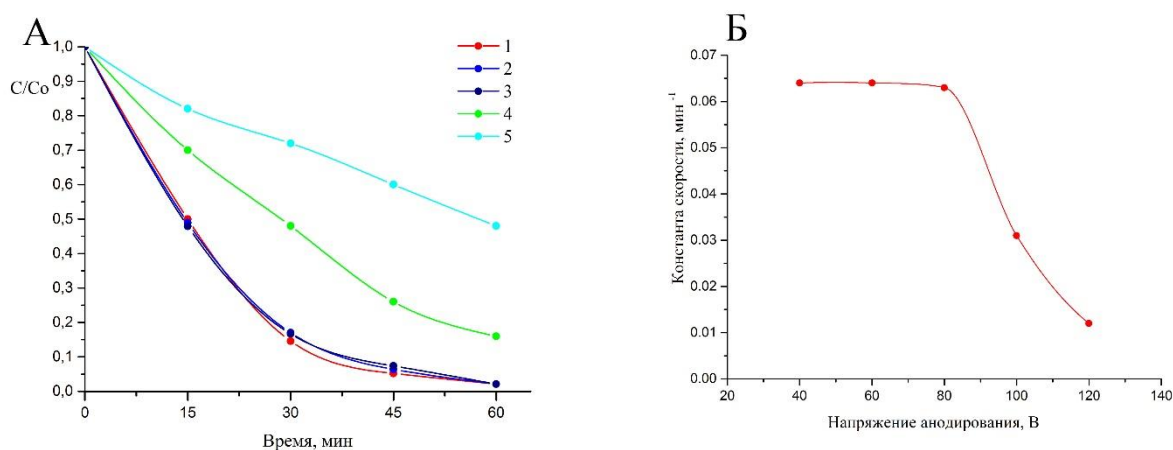


Рисунок 3.23 – А - Кинетические кривые окисления метиленового голубого на образцах пленок из НТ TiO_2 , полученных методом анодирования в этиленгликолевых растворах состава (масс.%): NH_4F – 0.5, H_2O – 10, где 1 – 40 В, 2 – 60 В, 3 – 80 В, 4 – 100 В, 5 – 120 В. Б - константы скорости реакции фотоокисления метиленового голубого в зависимости от напряжения анодирования.

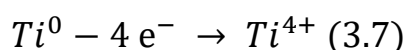
Как видно из данных микроскопии (представленных выше), толщина стенки образцов, полученных при 100 и 120 В, значительно отличается от остальных образцов (23 и 35 нм соответственно). Из-за большой толщины стенки вероятность рекомбинации носителей заряда увеличивается, миграция носителей заряда к поверхности затрудняется. Падает активная площадь фотокатализатора, в связи с уменьшением удельной площади поверхности, и увеличивается инертный объем катализатора, часть материала в котором не

происходит возбуждение электрон-дырочной пары, посредством облучения светом. Тем самым происходит деградация ФК свойств материала.

3.2 Аналитический обсчет хроноамперных данных и подбор характеристик НТ TiO₂ обеспечивающих максимальную ФК активность.

3.2.1 Аналитический обсчет хроноамперных данных

В процессе анодирования основной токообразующей реакцией на аноде является окисление металлического титана из состояния Ti⁰ в состояние Ti⁴⁺ (что имеет подтверждение в литературе [65]) согласно уравнению (3.7):



Заряд в процессе анодирования расходуется на ионизацию титана в растворе с дальнейшим образованием соединений титана (оксидов и гидроксидов). Примем, что основной продукт анодирования является диоксид титана. Также стоит отметить, что в дальнейших расчетах реакция растворения диоксида титана во фторид содержащей среде не будет учитываться в процессе образования диоксида титана. Согласно современным представлениям о механизме образования НТ диоксида титана путем анодирования титана во фторидсодержащих средах, описанных выше, первоначальным этапом является образование анодного барьерного слоя, с дальнейшим его преобразованием. Токообразующим процессом является образование барьерного слоя, то есть рост нанотрубок в длину является следствием химического преобразования барьерного слоя в процессе анодирования. Тем самым, можно считать, что электричество расходуется только на образование плотного барьерного оксидного слоя с дальнейшим химическим преобразованием в нанотрубчатый под действием электрического поля. Согласно закону Фарадея, при электролизе количество вещества, выделившегося на электроде в процессе электрохимической реакции, прямо пропорционально количеству заряда, переданного на электрод. В математической форме закон Фарадея для процесса анодирования титана имеет следующий вид:

$$m_{TiO_2} = \frac{Q \cdot M_{TiO_2}}{F \cdot z} \quad (3.8)$$

где m_{TiO_2} – масса образовавшегося диоксида титана в результате анодирования (г), Q – полный электрический заряд, затраченный в процессе анодирования (Кл), F – постоянная Фарадея 96 485. 33 (Кл·моль⁻¹), z – число электронов, участвующих в элементарном акте реакции на электроде = 4.

Полный заряд, затраченный на анодирование, находим путем интегрирования функции $i = f(\tau)$, с дальнейшим учетом геометрии анода и переводом величин в СИ по формуле:

$$Q = \frac{S_{ак} \cdot 60 \cdot \int_0^{\tau} i d\tau}{1000} \quad (3.9)$$

где Q – полный электрический заряд, затраченный в процессе анодирования (Кл), $S_{ак}$ – активная площадь анода, $\int_0^{\tau} i d\tau$ – площадь под хроноамперной кривой, интеграл функции плотности тока в зависимости от времени (мА·мин·см⁻²).

Рассчитанные значения общего количества электричества, затраченного на процесс анодирования титана при различных условиях, представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Общее количество электричества, затраченное на процесс анодирования титана при различных условиях.

Условия анодирования	Общий заряд, Кл
Влияние содержания фторида аммония в электролите	
0.05 масс.% NH ₄ F	28.33
0.1 масс.% NH ₄ F	31.81
0.25 масс.% NH ₄ F	35.31
0.5 масс.% NH ₄ F	102.11
0.75 масс.% NH ₄ F	119.24
1 масс.% NH ₄ F	172.12
1.25 масс.% NH ₄ F	182.32

Продолжение таблицы 3.2

1.5 масс.% NH ₄ F	240.10
1.75 масс.% NH ₄ F	267.96
2 масс.% NH ₄ F	292.97
Влияние содержания воды в электролите	
0 масс.% H ₂ O	45.93
0.5 масс.% H ₂ O	265.58
1 масс.% H ₂ O	251.28
2 масс.% H ₂ O	225.00
4 масс.% H ₂ O	118.61
7 масс.% H ₂ O	52.03
10 масс.% H ₂ O	45.58
12.5 масс.% H ₂ O	41.68
15 масс.% H ₂ O	37.78
Влияние напряжения анодирования	
40 В	32.05
60 В	34.23
80 В	42.53
100 В	65.67
120 В	90.04
Влияние температуры анодирования	
15 °С	21.11
25 °С	31.63
35 °С	50.39
45 °С	124.70
55 °С	262.80

С учетом того, что фторид ионы участвуют лишь в химическом преобразовании анодного барьерного слоя, то есть лишь растворяют диоксид

титана, никак не изменяя электрохимический механизм анодирования. Масса диоксида титана сокращается вследствие растворения фторид ионами, однако, на длину нанотрубок это должно повлиять в малой степени. Так как, растворение диоксида титана происходит в основном на дне нанотрубок и слабо затрагивает стенки. Массу диоксида титана можно вычислить по следующему уравнению (3.10):

$$m_{TiO_2} = l_{HT} \cdot S_{ак} \cdot \rho_{TiO_2} \quad (3.10)$$

где m_{TiO_2} – масса образовавшегося диоксида титана в результате анодирования (г), l_{HT} – длина нанотрубок, которая численно равна толщине покрытия (см), $S_{ак}$ – активная площадь анода, ρ_{TiO_2} – плотность анодного диоксида титана (г/см³).

Приравнивая уравнения 3.8 и 3.10, получаем следующее равенство 3.11:

$$l_{HT} \cdot S_{ак} \cdot \rho_{TiO_2} = \frac{Q \cdot M_{TiO_2}}{F \cdot z} \quad (3.11)$$

С учетом равенства 3.11 и математических сокращений получаем, что длину нанотрубок можно вычислить согласно уравнению 3.12:

$$l_{HT} = \frac{M_{TiO_2} \cdot 60 \cdot \int_0^{\tau} id\tau}{1000 \cdot F \cdot z \cdot \rho_{TiO_2}} \quad (3.12)$$

По результатам хроноамперометрии анодирования титана и микроскопии были построены теоретические кривые зависимости длины нанотрубок от условий анодирования в сравнении с практическими данными, представленные на рисунке 3.24.

Как видно из рисунка 3.24 А, теоретическая и практическая кривые зависимости длины нанотрубок от содержания воды в электролите находятся на достаточно близком расстоянии друг от друга, и имеют общий наклон относительно осей координат. В диапазоне 7 масс.% - 15 масс.% разница между теоретическим значением и практическим не превышает 2 мкм (7 масс.%), что составляет 19 % от среднего значения длины нанотрубок, полученных в данных условиях.

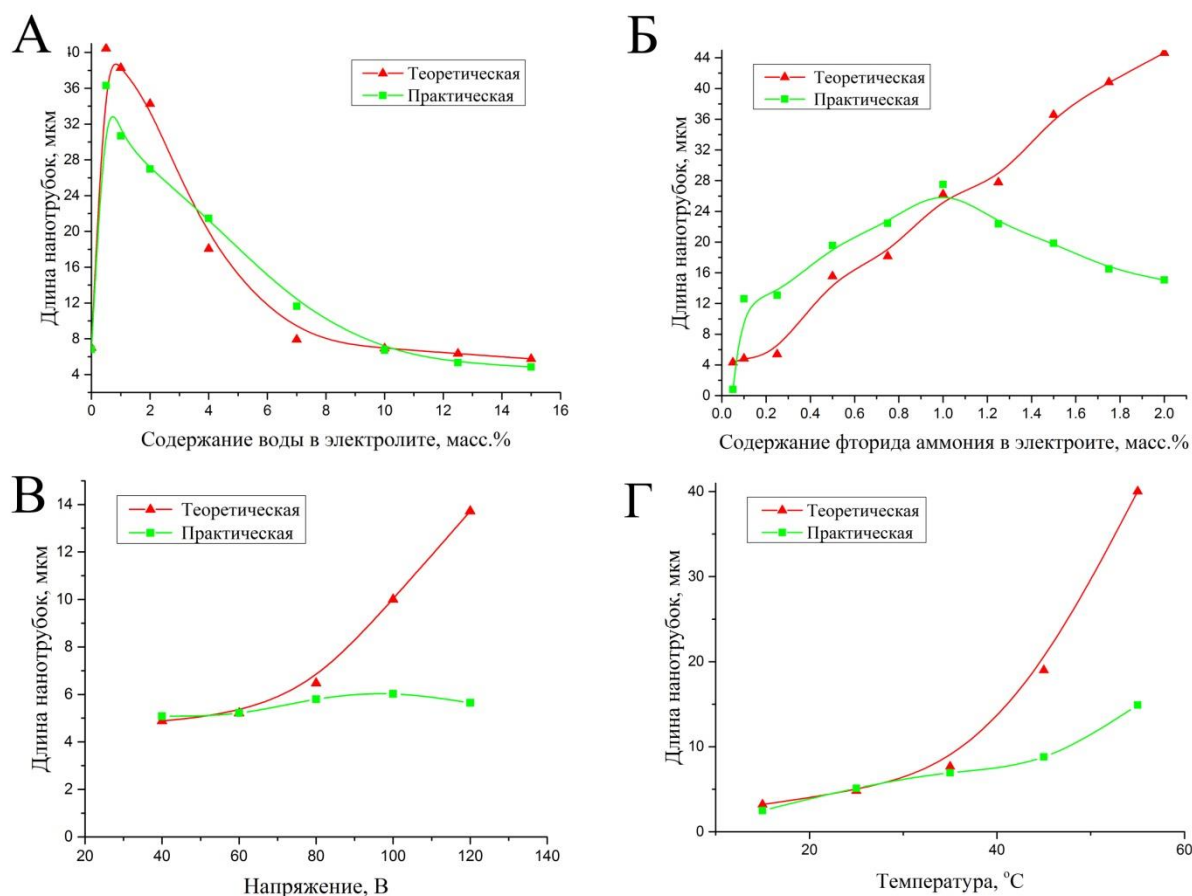


Рисунок 3.24 – Сравнение теоретических зависимостей (красные кривые) длины от параметров получения и практических (зеленые кривые) при изменении: А – содержания воды в электролите, Б – содержания фторида аммония в электролите, В – напряжения анодирования, Г – температуры анодирования

При более низком содержании воды в растворе анодирования разница в теоретических и практических значениях более существенна. Скорее всего, при более низких концентрациях воды уравнение 3.12 не точно описывает модель образования нанотрубок диоксида титана, так как на длину нанотрубок, при таких условиях, существенно влияет скорость растворения диоксида титана, как описано выше. В случае влияния концентрации фторида аммония в растворе анодирования на длину нанотрубок, наблюдается существенное различие между теоретическими и практическими значениями (рисунок 3.24 Б). Это связано с тем, что изменение содержания фторида аммония влияет на скорость химического растворения оксида титана, тем

самым косвенно изменяя длину нанотрубок, посредством травления верхней части покрытия. Стоит отметить, что теоретическая кривая имеет тенденцию роста во всем диапазоне, а практическая имеет экстремум в точке 1 масс.% и затем происходит снижение длины нанотрубок, данный факт подробно описан выше. Что касается физических параметров анодирования (напряжение и температура), то можно заметить, что при высоких значениях напряжения и температуры анодирования (более 80 В и 35 °С, соответственно) практические значения существенно отличаются от теоретических, и в обоих случаях в меньшую сторону. В диапазоне 40 – 80 В и 15 – 35 °С теоретические значения совпадают с практическими, причем максимальное отклонение практических от теоретических значений составило 0.6 мкм и 0.5 мкм. Продемонстрированные данные показывают, что предлагаемый теоретический обсчет длины нанотрубок, по количеству электричества, затраченному на анодирование, можно применять при определенных параметрах анодирования. Стоит отметить, что наиболее сходимые результаты были получены при анодировании титана с низкими значениями градиентов процесса и высоком содержании воды в растворе анодирования.

3.2.2 Подбор характеристик, обеспечивающих максимальную ФК активность катализатора на основе НТ TiO₂

Гетерогенный фотокатализ на полупроводниковых материалах сложный многостадийный процесс зависящий от различных параметров, в том числе от химического состава катализатора, от наличия примесной проводимости, дефектов кристаллической структуры, энергетических зон и так далее. В случае нанотрубчатых покрытий диоксида титана, существенную роль играет морфология и геометрические характеристики нанотрубок, а так же наличие структурных дефектов и присутствие примесей.

В ходе исследования влияния параметров анодирования на ФК активность были получены зависимости констант скорости реакции

деструкции метиленового голубого на НТ TiO₂ (представленные выше), обобщенные данные сведены в таблицу 3.3, с целью лучшей визуализации.

Как описано выше, фотокаталитическая активность материала зависит от ряда факторов, в связи с этим оценка влияния одной характеристики нанотрубок (будь то длина или диаметр) невозможна, так как при изменении одного параметра анодирования изменяется целый ряд характеристик. Тем самым предполагать о корреляции активности с вариацией одного параметра нанотрубок ошибочно, однако можно оценить минимальное значение каждого параметра, обеспечивающего максимальную активность катализатора.

Таблица 3.3 – Значение константы скорости реакции окисления МГ в зависимости от характеристик НТ TiO₂, полученных при различных условиях

	Диаметр, нм	Толщина стенки, нм	Расстояние между НТ TiO ₂ , нм	Длина, мкм	Сод. F в НТ TiO ₂ , ат. %	к, мин ⁻¹
Изменение концентрации воды в растворе анодирования						
С (H ₂ O), масс. %						
0	49	31.1	3.2	6.8	1.00	0.015
0.5	96	7.5	2.9	36.3	1.03	0.058
1	103	7.7	5.0	30.7	1.17	0.059
2	110	8.4	5.1	27.0	1.30	0.058
4	115	10.6	5.0	21.5	1.65	0.060
7	137	8.9	13.5	11.7	1.74	0.059
10	146	7.6	16.7	6.7	1.90	0.060
12.5	154	13.6	30.2	5.3	2.2	0.049
15	182	27.3	35.7	5.0	2.65	0.027
Изменение концентрации фторида аммония в растворе анодирования						
С (NH ₄ F), масс. %						
0.05	44	-	-	1.0	2.12	0.013

Продолжение таблицы 3.3

0.1	106	41.7	0.9	12.6	2.08	0.024
0.25	113	10.0	3.7	13.1	2.00	0.045
0.5	112	10.6	4.1	21.5	1.65	0.060
0.75	116	12.4	3.5	22.6	1.33	0.060
1	109	11.6	3.5	27.5	1.27	0.061
1.25	111	10.4	4.0	22.4	1.2	0.060
1.5	114	10.8	3.5	19.8	1.13	0.061
1.75	115	9.1	4.6	16.5	1.02	0.058
2	110	11.4	3.6	15.1	0.95	0.059
Изменение напряжение анодирования						
U, В						
40	95	10.1	13.1	5.1	1.56	0.062
60	129	8.1	13.3	5.2	1.51	0.062
80	156	15.0	19.9	5.8	1.54	0.061
100	188	23.1	24.8	6.0	1.56	0.031
120	219	34.8	24.7	5.7	1.53	0.012
Изменение температуры анодирования						
T, °C						
15	128	14.5	26.4	2.5	1.68	0.048
25	133	13.4	20.0	5.1	1.54	0.061
35	133	10.4	16.1	6.9	1.58	0.058
45	151	12.1	8.6	8.8	1.54	0.059
55	187	10.6	12.4	14.9	1.63	0.058

Так из полученных данных можно резюмировать (таблица 3.3), что с целью максимизации ФК активности пороговыми значениями геометрических характеристик являются: диаметр – не менее 95 нм, длина не менее 5 мкм, толщина стенки не более 15 нм, расстояние между нанотрубками не более 20 нм, содержание фтора в НТ TiO₂ не более 1.9 ат.%.

3.3 Получение композиционных медьсодержащих фотокатализаторов на основе НТ TiO₂

3.3.1 Изучение элементного, химического и фазового состава композиционных катализаторов состава Cu₂O (Cu) / НТ TiO₂

Получение композитных медьсодержащих катализаторов на основе НТ TiO₂ проводилось методом ИН с применением двух различных веществ в качестве восстановителя, а также методом PVD (physical vapor deposition, физическое осаждение из фазы пара) с дальнейшим восстановлением ионов меди либо сольвотермально с использованием этиленгликоля, либо восстановлением боргидридом натрия в водной среде. В дальнейшем по тексту, образцы, полученные методом ИН с использованием боргидрида натрия, будут обозначены, как Cu/ НТ TiO₂(ИН), а с использованием глюкозы – Cu₂O / НТ TiO₂(ИН). Образцы, полученные методом PVD с дальнейшим использованием боргидрида натрия, будут обозначены Cu/ НТ TiO₂(PVD), а с использованием этиленгликоля – Cu₂O / НТ TiO₂(PVD).

С целью изучения элементного состава образцов композитных фотокатализаторов, было проведено исследование методом РФЛА, полученные данные представлены в таблицах 3.4÷3.7.

Из таблицы 3.4 видно, что с увеличением количества слоев нанесения происходит рост содержания меди в образцах, максимальное содержание меди 25.84 ат.% было достигнуто после нанесения 13 слоев⁵.

Согласно литературным данным при восстановлении боргидридом натрия ионов Cu²⁺ в водной среде, медь образуется в металлической форме [253-257].

⁵ Денисенко А.В., Морозов А.Н., Михайличенко А.И., Яблоновский Е.В., Абин Р.К. Фотокаталитическое окисление фенола в водной среде на медьсодержащих нанотрубчатых покрытиях диоксида титана // Вода: Химия и Экология. 2019. № 7-9. Стр. 96-101.

Таблица 3.4 – Содержание меди, титана, фтора и кислорода в поверхностном слое композитного покрытия Cu/ НТ TiO₂(ИН) (по данным РФЛА)

Образец	Элементный состав, ат.%			
	O	Ti	Cu	F
TiO ₂ исходный	57.74±1.32	28.36±0.54	-	1.90±0.1
1-Cu/ НТ TiO ₂	65.81±0.98	27.73±0.69	0.68±0.10	2.02±0.08
3-Cu/ НТ TiO ₂	64.74±1.08	26.36±0.54	0.89±0.13	1.54±0.11
5-Cu/ НТ TiO ₂	61.53±0.89	24.89±0.95	2.43±0.09	1.95±0.06
6-Cu/ НТ TiO ₂	60.10±1.21	23.11±0.98	4.37±0.87	1.42±0.05
8-Cu/ НТ TiO ₂	57.45±2.01	22.56±0.87	7.56±0.79	0.96±0.04
10-Cu/ НТ TiO ₂	55.87±1.20	21.52±0.78	14.12±0.48	1.95±0.05
13-Cu/ НТ TiO ₂	48.2±1.34	15.18±0.25	25.84±1.79	0.82±0.04

С ростом количества слоев нанесения оксида меди наблюдается возрастание содержания меди, максимальное значение которого составило 16.37 ат.% для образца 13 – Cu₂O / НТ TiO₂(ИН) . Принимая во внимание, что глюкоза является более слабым восстановителем, чем боргидрид натрия,

можно предположить, что ионы меди восстанавливаются до оксида меди (I) при данных условиях.

Таблица 3.5 – Содержание меди, титана, фтора и кислорода в поверхностном слое композитного покрытия Cu₂O/ НТ TiO₂(ИИ) (по данным РФЛА)

Элемент	O (ат.%)	Ti (ат.%)	Cu (ат.%)	F (ат.%)
TiO ₂ исходный	57.74±1.32	28.36±0.54	-	1.90±0.1
1 – Cu ₂ O / НТ TiO ₂	69.93±1.74	26.63±0.65	1.44±0.08	2.00±0.07
3 – Cu ₂ O / НТ TiO ₂	67.19±1.56	26.62±0.87	3.91±0.09	2.28±0.05
5 – Cu ₂ O / НТ TiO ₂	65.34±2.01	23.72±0.75	9.52±0.1	1.42±0.03
10 – Cu ₂ O / НТ TiO ₂	61.93±1.78	25.59±0.98	10.52±0.09	1.96±0.05
13 – Cu ₂ O / НТ TiO ₂	59.54±1.01	22.59±0.89	16.37±0.1	1.75±0.04

Необходимо отметить, что во всех образцах наблюдается приблизительно одинаковое соотношение F:Ti (1:14). Это говорит о том, что при синтезе композитных фотокатализаторов Cu₂O(Cu) / НТ TiO₂ методом ионного наслаивания не происходит изменения содержания титана или фтора.

По результатам РФЛА композитных образцов, полученных методом ионного наслаивания, были построены графические зависимости (рисунок 3.25) содержания меди от количества циклов (слоев) нанесения медьсодержащих компонентов.

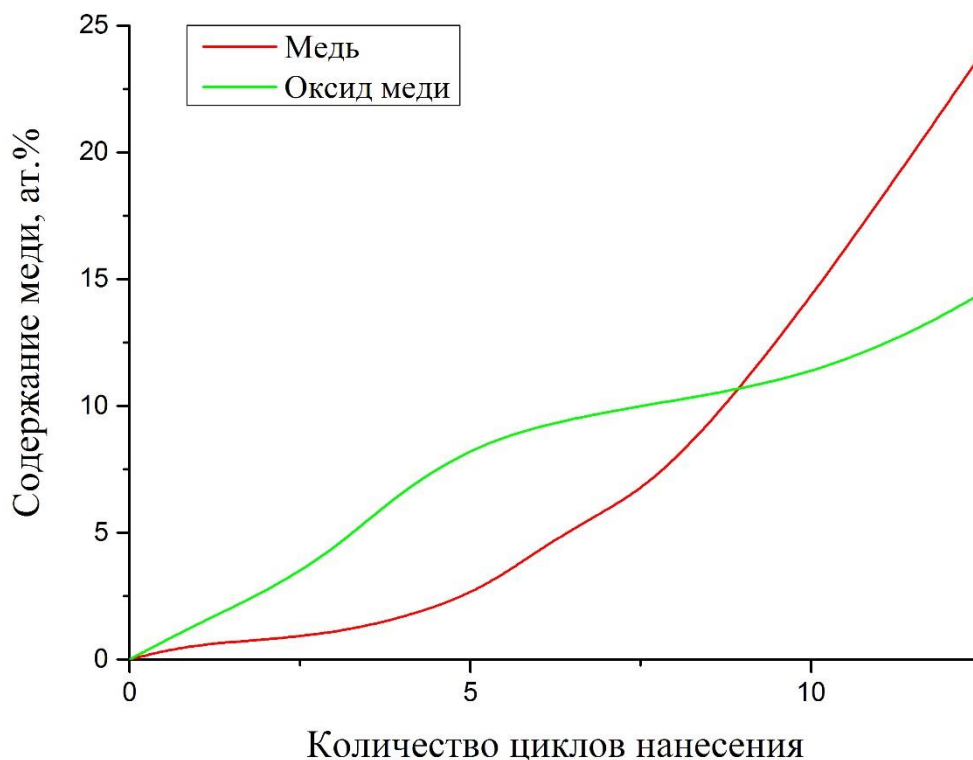


Рисунок 3.25 – Изменение содержания меди в образцах Cu / НТ TiO₂(ИН) и Cu₂O / НТ TiO₂(ИН) при варьировании количества циклов нанесения методом ИН

Как видно на рисунке 3.25, при использовании в качестве восстановителя боргидрида натрия (кривая «медь»), график имеет экспоненциальный характер во всем исследуемом диапазоне, а в случае с использованием раствора глюкозы наблюдается изменение угла наклона кривой при 5 циклах нанесения. Характер такой графической зависимости свидетельствует о том, что после 5 слоев нанесения Cu₂O с каждым циклом происходит уменьшение количества наносимой меди. Данный факт обусловлен насыщением поверхности НТ TiO₂ частицами оксида меди, что приводит к ухудшению сорбции ионов Cu²⁺ на поверхности НТ и, соответственно, влечет за собой меньшее количество образовавшегося оксида меди в результате 1 цикла нанесения.

В случае получения композитных медьсодержащих катализаторов методом PVD процесс нанесения частиц прекурсора – ацетилацетоната меди

(Cu(асас)₂), проводился при различной температуре с последующим восстановлением ионов меди методом прямого восстановления из водного раствора боргидридом натрия и сольвотермальным восстановлением этиленгликолем. В таблице 3.6 представлены результаты РФЛА для образцов, полученных методом PVD с прямым восстановлением боргидридом натрия в водной среде.

Таблица 3.6 – Содержание меди, титана, фтора и кислорода в поверхностном слое композитного покрытия Cu/ НТ TiO₂(PVD) при различной температуре синтеза (по данным РФЛА)

Элемент	O (ат.%)	Ti (ат.%)	Cu (ат.%)	F (ат.%)
TiO ₂ исходный	57.74±1.32	28.36±0.54	-	1.90±0.1
80 °С	65.68±1.03	27.44±0.47	0.19± 0.04	1.54 ± 0.30
120 °С	64.52±1.23	24.55±0.43	0.48±0.05	1.59±0.23
160 °С	65.00±0.24	24.87±0.74	1.73±0.08	1.30±0.04
200 °С	65.41±0.43	25.86±0.08	1.91±0.12	1.41±0.01

Как видно из данных таблицы 3.6, с ростом температуры нанесения (Cu(асас)₂) методом PVD наблюдается увеличение содержания меди в образцах Cu/ НТ TiO₂(PVD).

В таблице 3.7 представлены результаты РФЛА для образцов, полученных методом PVD с сольвотермальным восстановлением этиленгликолем.

Таблица 3.7 – Содержание меди, титана, фтора и кислорода в поверхностном слое композитного покрытия Cu_2O / НТ $\text{TiO}_2(\text{PVD})$ при различной температуре синтеза (по данным РФЛА)

Элемент	O (ат.%)	Ti (ат.%)	Cu (ат.%)	F (ат.%)
TiO_2 исходный	57.74±1.32	28.36±0.54	-	1.90±0.1
80 °С	65.81±0.92	28.12±0.50	0.10±0.04	1.25±0.96
120 °С	65.74±0.30	24.89±0.16	1.08±0.09	1.40±0.42
160 °С	65.19±0.80	24.83±0.16	1.73±0.11	1.32±0.34
200 °С	62.76±0.31	25.19±0.07	2.24±0.11	0.90±0.24

По результатам РФЛА композитных образцов, полученных методом PVD, были построены графические зависимости (рисунок 3.26) содержания меди от температуры нанесения медьсодержащих компонентов.

Как видно из рисунка 3.26, с ростом температуры синтеза содержание меди в покрытии увеличивается. Кривые зависимости имеют схожий характер, максимальное содержание меди составило 1.91 и 2.24 масс.% для образцов Cu / НТ $\text{TiO}_2(\text{PVD})$ и Cu_2O / НТ $\text{TiO}_2(\text{PVD})$, соответственно.

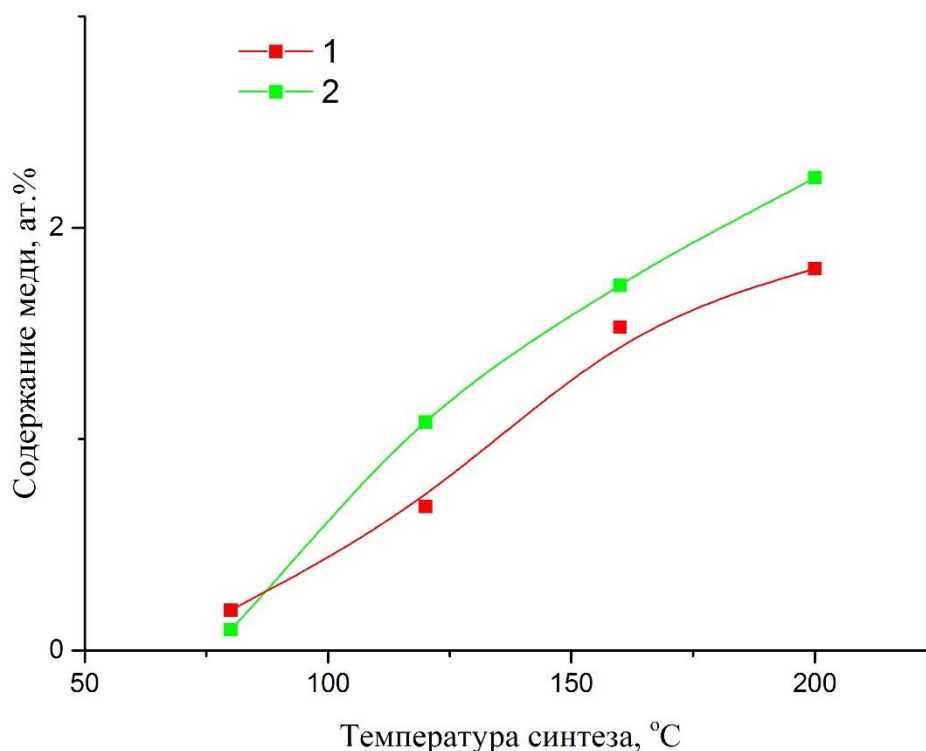


Рисунок 3.26 – Зависимость содержания меди в образцах Cu / TiO₂(PVD) и Cu₂O / TiO₂(PVD) от температуры синтеза методом PVD, где 1 – образцы с Cu, 2 – Cu₂O

Методом РФА проведен анализ фазового состава синтезированных образцов композитных катализаторов Cu/HT TiO₂ и Cu₂O/HT TiO₂. Дифрактограммы образцов представлены на рисунке 3.27 и 3.28.

Как видно из рисунка 3.27, основной фазой для образцов, синтезируемых методом ИН, является TiO₂ в кристаллической модификации анатаз, которому соответствуют три основных рефлекса на дифрактограмме (2θ): 25.33°, 37.82°, 48.08°. Слабовыраженные пики, относящиеся к анатазу, также наблюдаются для всех образцов. Наличие пиков, соответствующих металлическому титану 2θ = 40.22°, 34.98°, 53.07°, 63.02°, 74.24°, 76.32°, обусловлено использованием в качестве подложки металлического титана.

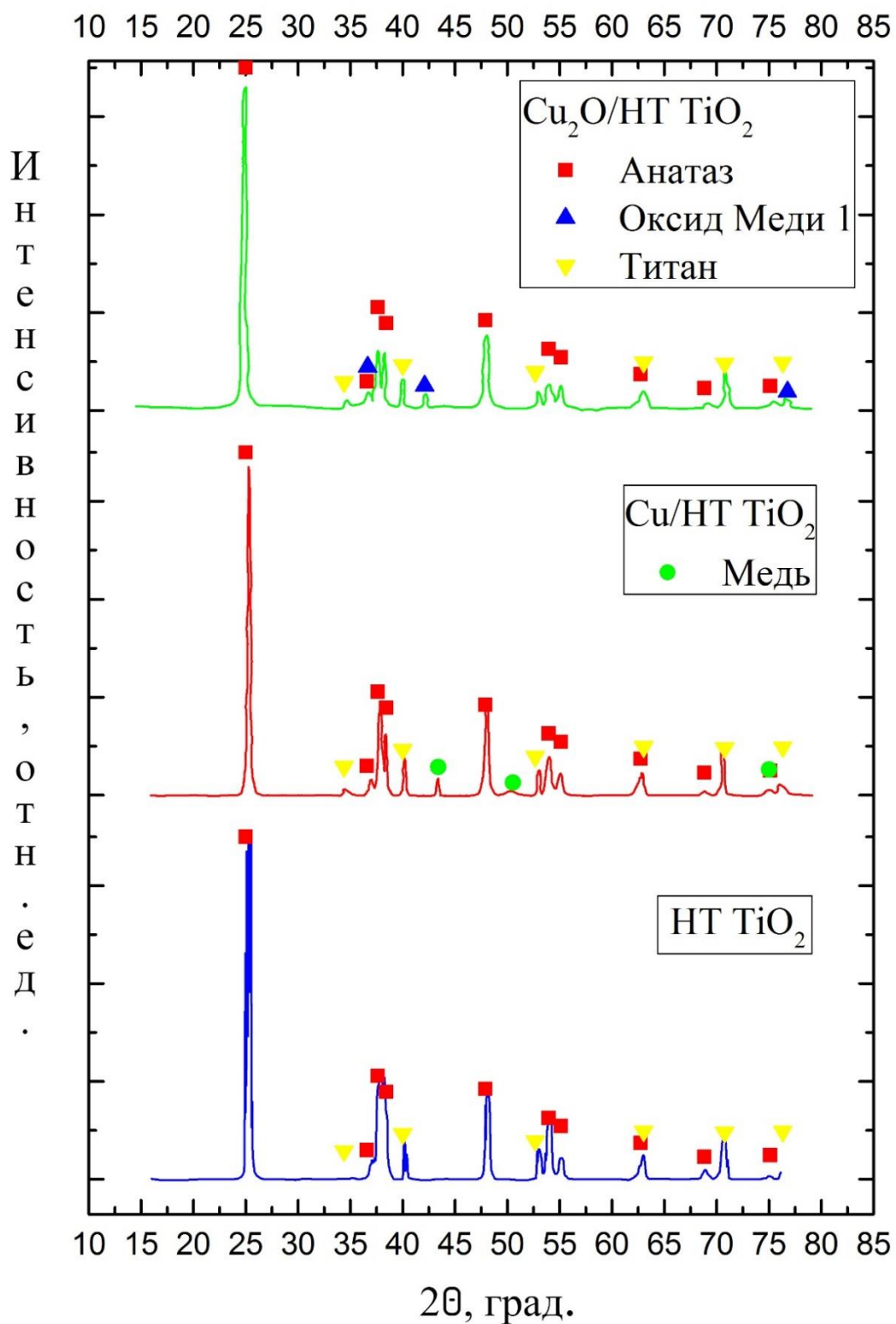


Рисунок 3.27 – Данные РФА для образцов HT TiO_2 , Cu/HT TiO_2 (ИН) и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{HT TiO}_2$ (ИН)

Для образца Cu/HT TiO₂ (ИИ) наблюдается наличие выраженного пика при $2\theta = 43.48^\circ$, а также слабовыраженных рефлексов при 50.52° и 75.02° , соответствующих металлической меди. Стоит отметить, что пик равный 75.02° может быть перекрыт рефлексом 75.12° относящимся к анатазу⁶.

Для образца Cu₂O/HT TiO₂ (ИИ) наличие пика при $2\theta = 42.35^\circ$, подтверждает наличие оксида меди I. Основной пик ($2\theta = 36.46^\circ$), соответствующий куприту (кристаллической модификации оксида меди I), перекрывается пиком анатаза при $2\theta = 36.98^\circ$. Скорее всего из-за существенного количественного превалирования фазы анатаза над остальными, наиболее ярко выражены рефлексы, соответствующие анатазу.

Как видно из рисунка 3.28, основной фазой для образцов, синтезированных методом PVD, является TiO₂ в кристаллической модификации анатаз, которому соответствуют три основных рефлекса на дифрактограмме (2θ): 25.33° , 37.82° , 48.08° . Слабовыраженные пики, относящиеся к анатазу, также наблюдаются для всех образцов. Также для всех образцов характерно наличие пиков подложки из металлического титана ($2\theta = 40.22^\circ$, 34.98° , 53.07° , 63.02°). Это связано с природой подложки образцов. Наличие рефлексов, соответствующих соединениям меди, для образцов Cu/HT TiO₂ (PVD) и Cu₂O/HT TiO₂ (PVD) обнаружено не было. Скорее всего, это связано с низким содержанием медьсодержащей фазы в полученных образцах.

⁶ Денисенко А.В., Морозов А.Н., Михайличенко А.И., Яблоновский Е.В., Абин Р.К. Фотокаталитическое окисление фенола в водной среде на медьсодержащих нанотрубчатых покрытиях диоксида титана // Вода: Химия и Экология. 2019. № 7-9. Стр. 96-101.

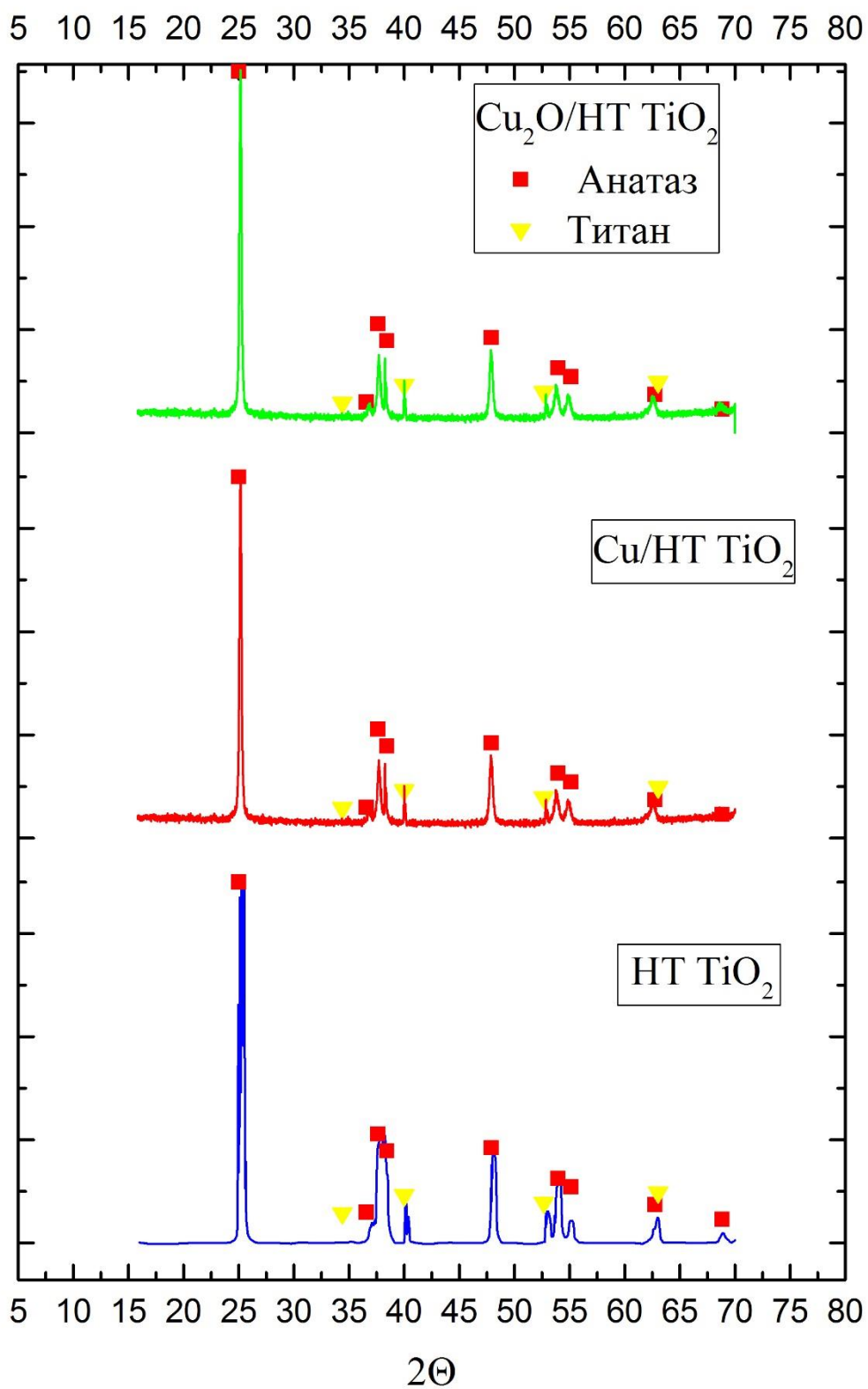


Рисунок 3.28 – Данные РФА для образцов HT TiO_2 , $\text{Cu}/\text{HT TiO}_2$ (PVD) и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{HT TiO}_2$ (PVD)

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проведено исследование химического состава и состояния элементов в композитных фотокатализаторах состава Cu/ НТ TiO₂ и Cu₂O/ НТ TiO₂, полученных методом осаждения из газовой фазы, с дальнейшим восстановлением частиц меди и ионным наплаиванием. Результаты исследования представлены на рисунках 3.29-3.30.

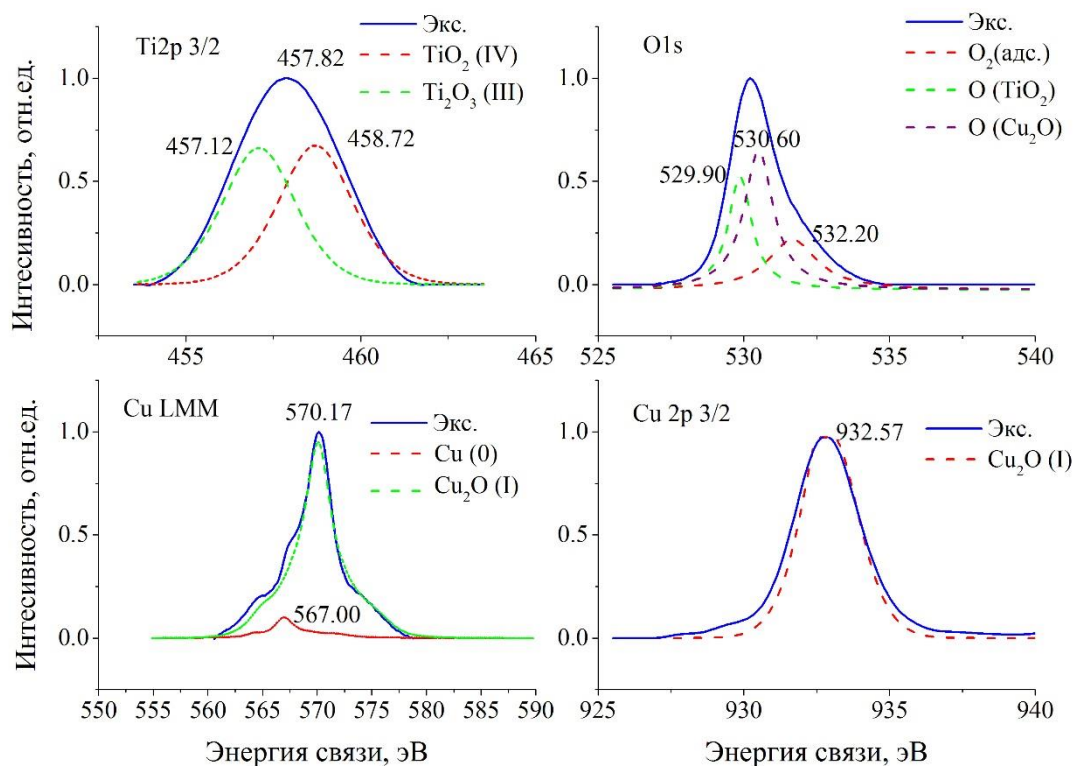


Рисунок 3.29 – РФЭС спектры образцов Cu₂O/ НТ TiO₂ с уровня Ti2p, O1s, Cu LMM, Cu 2p

На рисунках 3.29 представлены спектры фотоэмиссии образцов Cu₂O/НТ TiO₂(PVD) и Cu₂O/НТ TiO₂(ИН). Наличие острого пика на спектре фотоэмиссии с уровня Cu 2p с максимумом энергии связи 932.6 эВ говорит о наличие меди в состоянии Cu¹⁺, однако согласно [258] состояния меди Cu⁰ и Cu¹⁺ практически неразличимы в спектре Cu 2p. Идентификацию состояния меди проводили по спектрам O1s и CuLMM. Спектральные линии Cu LMM возникают в результате испускания оже – электрона вызванным

рентгеновским излучением. Как видно на рисунке 3.29, при деконволюции спектров с уровня O1s наблюдается три пика с максимумами энергий 532.2, 529.9 и 530.6 эВ, что соответствует адсорбированному кислороду, кислороду в диоксиде титана и оксиду меди (I), соответственно. При расшифровке CuLMM спектра обнаружено, что медь находится в одновалентном состоянии (пик 570.17 эВ соответствует оже-электронам с кинетической энергией 916.6 эВ) с небольшим количеством примеси металлической меди (пик 567.0 эВ соответствует оже-электронам с кинетической энергией 919.0 эВ). При оценке Оже-параметра, который равен сумме энергии связи с уровня Cu 2p и кинетической энергии электрона с Cu LMM уровня, экспериментальные данные дают значение оже-параметра равное 1849.1 эВ, что соответствует меди в состоянии оксида меди (I) [259].

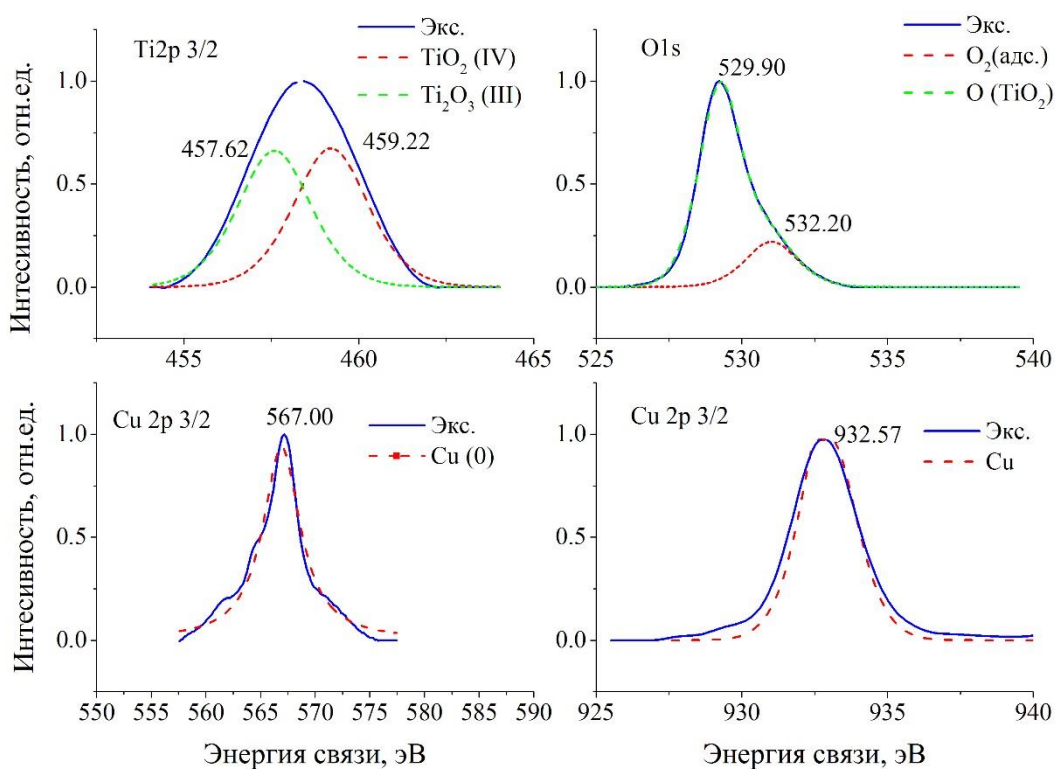


Рисунок 3.30 – РФЭС спектры образцов Cu/ НТ TiO₂ с уровня Ti2p, O1s, Cu LMM, Cu 2p

Острый пик с максимумом энергии связи 932.6 эВ на рисунке 3.40 говорит о наличии меди либо в оксиде I, либо в металлической форме. Идентификацию состояния меди проводили по спектрам O1s и CuLMM. Как видно на рисунке 3.30, при деконволюции спектров с уровня O1s наблюдается два пика с максимумами энергий 532.2 и 529.9, что соответствует адсорбированному кислороду и кислороду в диоксиде титана. При расшифровке CuLMM спектра обнаружено, что медь находится в металлическом состоянии, пик связи 567.00 эВ соответствует оже-электронам с кинетической энергией 919.00 эВ.

Тем самым при восстановлении прекурсора меди этиленгликолем сольвотермальным методом в методе PVD и глюкозой в методе ИН образуется оксид меди (I), а при восстановлении боригидридом в водной среде медь в металлической форме.

Для образца Cu (Acac)₂/HT TiO₂(PVD) деконволюция экспериментальных данных спектра O1s дает 2 пика с максимумами 529.9 и 531.4, что соответствует кислороду в диоксиде титана и кислороду в связи с углеродом в ацетилацетонате меди (рисунок 3.31). Стоит отметить, что интенсивность пика титана со степенью окисления 3+ уменьшается по сравнению с восстановленным образцом в этиленгликоле. На линии спектра Cu 2p наблюдается сателлит справа от основного пика, сателлитный участок характерен для меди в двухвалентном состоянии, что подтверждается наличием пика при 934.4 эВ, при деконволюции экспериментальных данных. Наличие пика с энергией связи 932.6 эВ может быть связано с наличием меди со степенью окисления 1+ и металлической медью, идентификацию проводили по Cu LMM линии. При деконволюции Cu LMM спектра было обнаружено, что медь находится в состоянии 2+,1+ и металлической форме. Образование металлической формы протекает при нанесении ацетилацетоната на поверхность диоксида титана при повышенных температурах, в результате восстановления меди титаном 3+, который присутствует в кристаллической решетке субстрата.

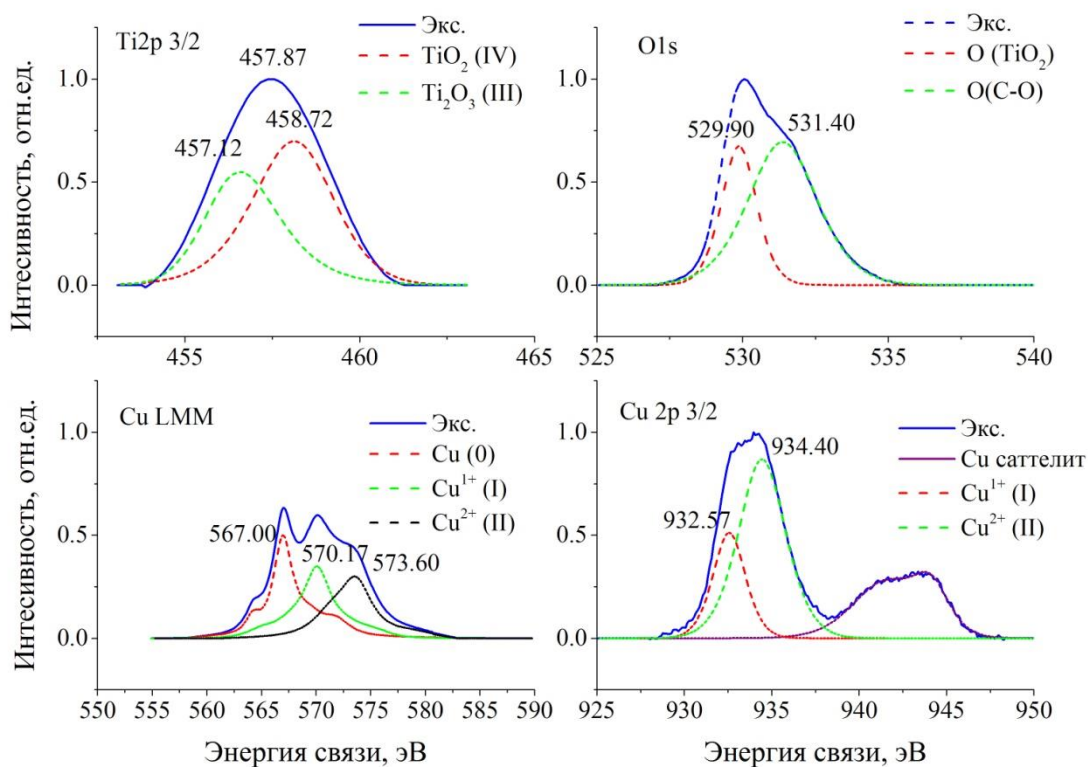


Рисунок 3.31 – РФЭС спектры образца Cu (AcAc)₂/ НТ TiO₂ с уровня Ti2p, O1s, Cu LMM, Cu 2p

3.3.2 Изучение морфологии композиционных медьсодержащих катализаторов состава Cu₂O(Cu) / НТ TiO₂

Морфология композитных медьсодержащих катализаторов состава Cu / НТ TiO₂ и Cu₂O / НТ TiO₂ была изучена методом РЭМ. На рисунках 3.32-3.33 представлены микрофотографии поверхности образцов, полученных методом ИН.

Как видно на рисунке 3.32б, при нанесении 1 слоя (рисунок) на поверхности НТ с помощью РЭМ не было обнаружено формирование частиц. В тоже время, с помощью РФЛА в составе данного образца было определено наличие 0.68 ат.% меди. С учетом того, что разрешающая способность РЭМ при анализе данного объекта составляла 3 нм, можно сделать вывод о формировании на поверхности НТ TiO₂ частиц меди с размером менее 3 нм.

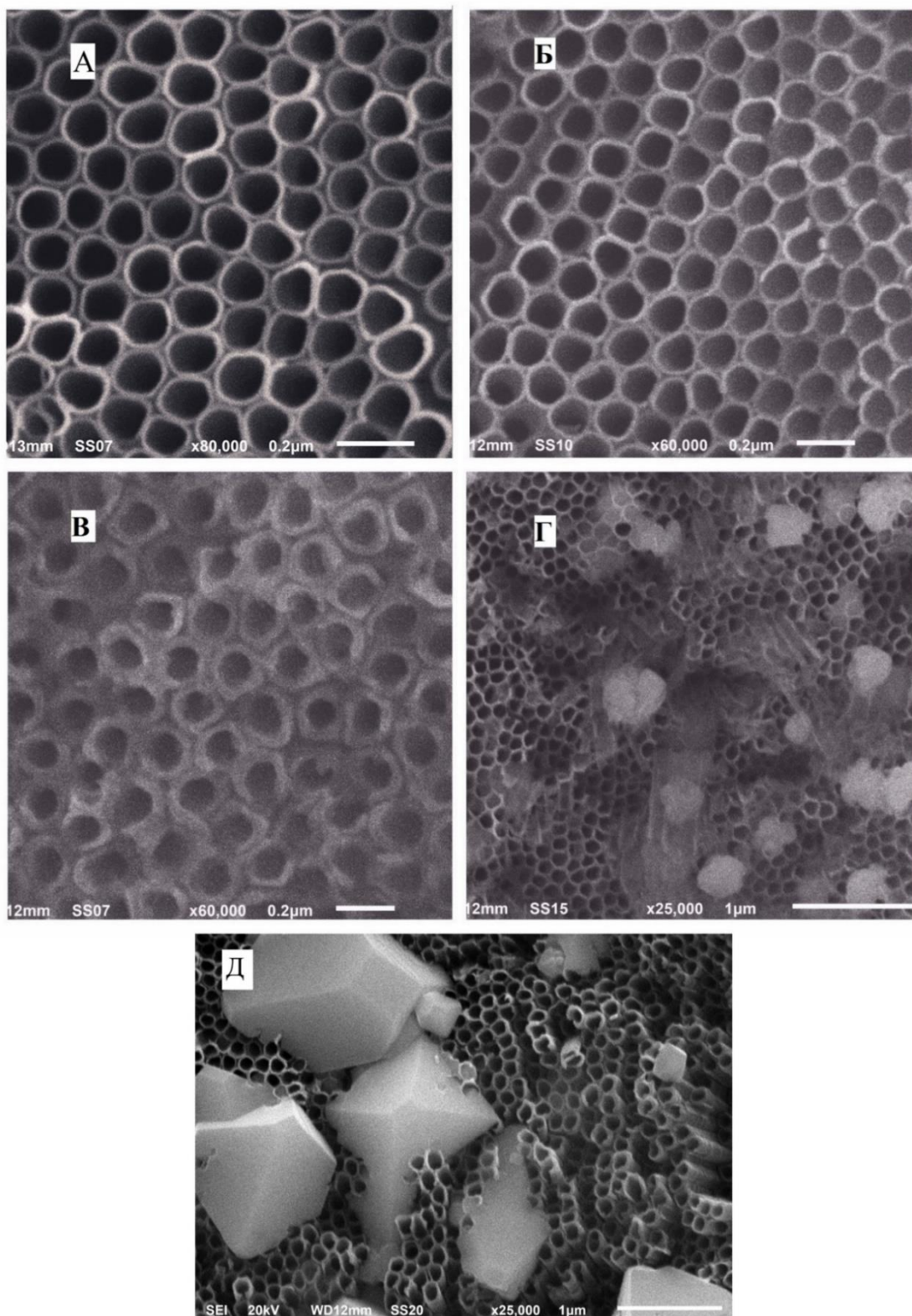


Рисунок 3.32 – Микрофотографии поверхности пленок Cu / НТ TiO₂(ИН) с различным количеством нанесенных слоев меди: А – НТ TiO₂ исходный; Б – 1; В – 5; Г – 10; Д - 13

Из микрофотографии образца 5- Cu / НТ TiO₂(ИН) (рисунок 3.32в) видно, что при нанесении 5 слоев меди на поверхности НТ TiO₂ происходит равномерное формирование пленки из НЧ меди. С увеличением количества нанесенных слоев меди до 10 наблюдается образование крупных агломератов неправильной формы со средним размером около 300±59 нм (рисунок 3.32г). Дальнейший рост количества операций нанесения до 13 приводит к образованию крупных октаэдрических частиц с существенным разбросом по размерам (от 200 нм до 1.5 мкм). Как видно, метод ионного наслаивания позволяет создавать тонкопленочные гетероструктуры Cu/TiO₂ на поверхностях различной формы, что открывает возможность получения фотокатализатора с высокой квантовой эффективностью за счет высокой площади контакта металл/полупроводник⁷.

На рисунке 3.33а наблюдается образование частиц оксида меди (I) на поверхности образца 1-Cu₂O/ НТ TiO₂(ИН). Необходимо отметить, что наночастицы оксида меди встраиваются во внутреннюю полость нанотрубок диоксида титана, что существенно отличается от дислокации частиц меди, полученных при использовании в качестве восстановителя боргидрида натрия.

С ростом операций нанесения слоев частицы оксида меди (I) образуют агломераты сферической формы, средний размер которых возрастает с 350±100 нм в случае образца 3 - Cu₂O/НТ TiO₂(ИН) до 880±120 нм в случае образца 13- Cu₂O/НТ TiO₂(ИН). Предположительно, агломерация частиц оксида меди I протекает согласно следующему механизму. При нанесении первых слоев сорбция ионов меди происходит на свободную поверхность диоксида титана, затем, после того как поверхность НТ TiO₂ заполнится частицами оксида меди I происходит концентрирование ионов вокруг сформированных частиц. Вследствие чего протекает рост частиц оксида меди I с вероятной агломерацией.

⁷ Mikhailichenko A., Denisenko A., Morozov A., Yablonovsky E., Abin R., Vasiliev A. Synthesis of Cu₂O/TiO₂ Composite Photocatalysts for Wastewater Treatment // Ecology and Industry of Russia. 2020.V.24. №3, p.34-38.

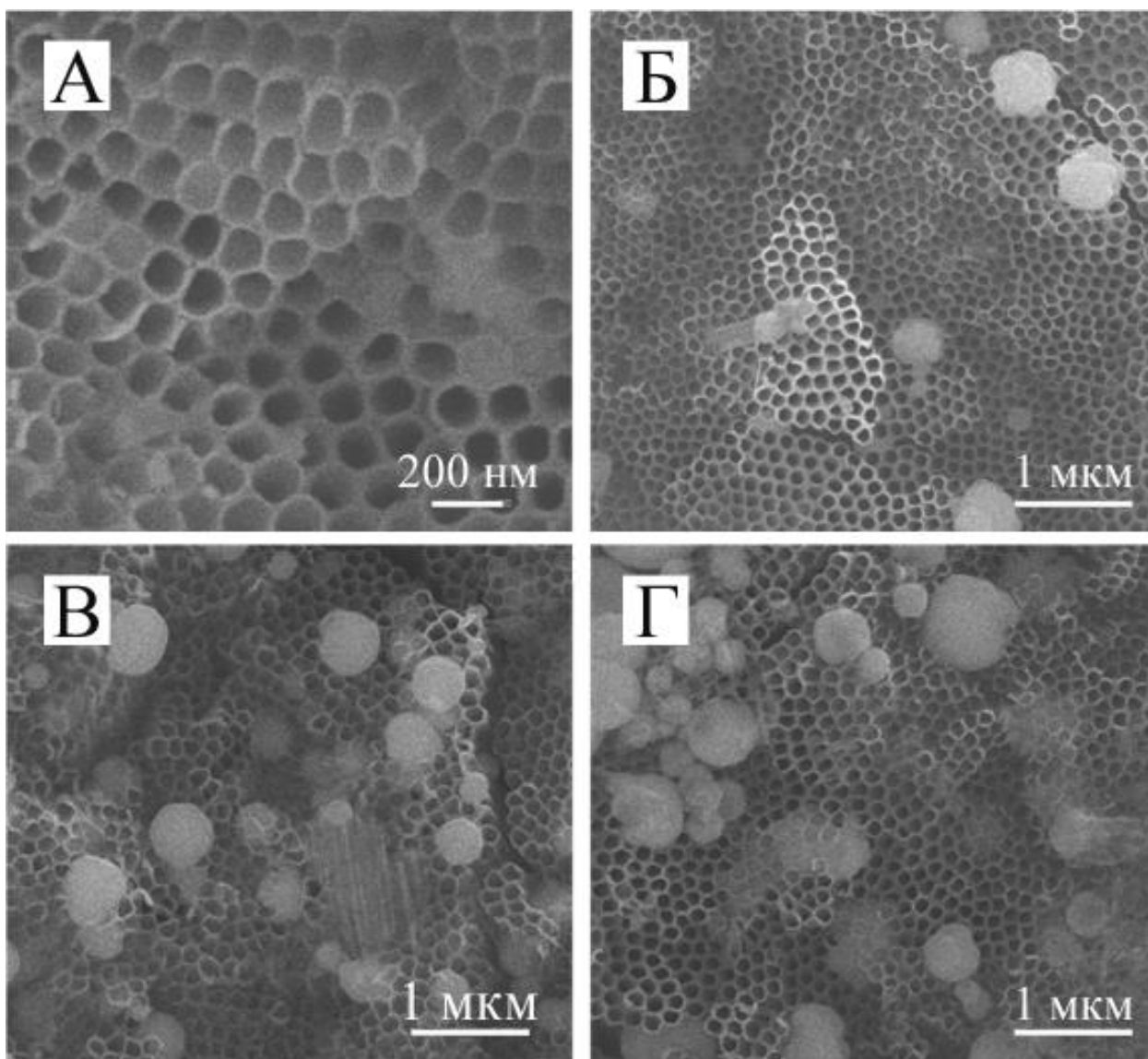


Рисунок 3.33 – Микрофотографии поверхности образцов $\text{Cu}_2\text{O}/\text{HT TiO}_2(\text{ИИ})$ с различным количеством нанесенных слоев меди: А – 0; Б – 1; В – 10; Г – 13;

В отличие от метода ионного наплаивания при методе PVD с дальнейшим восстановлением ионов меди с помощью РЭМ не удалось обнаружить образования частиц на поверхности нанотрубок TiO_2 . На рисунке 3.34 представлены микрофотографии образцов $\text{Cu} / \text{HT TiO}_2(\text{PVD})$ синтезированных при различной температуре. На рисунке 3.35 представлены микрофотографии образцов $\text{Cu}_2\text{O} / \text{HT TiO}_2(\text{PVD})$ синтезированных при различной температуре.

Стоит отметить, что при допировании оксидом меди происходит нарушение гексагональной локальной самоорганизации нанотрубок и

деформация стенок. Скорее всего, в результате встраивания в структуру стенок нанотрубок частицы меди создают локальные напряжения. Вследствие сил упругости, возникающих из-за межмолекулярного взаимодействия молекул диоксида титана, стремящихся вернуть систему в начальное положение, происходит упругая деформация нанотрубок. По причине плотной упаковки, соседние нанотрубки создают компенсационное давление друг на друга. В результате упругого расширения (за счет локальных дефектов, созданных новой фазой - частицами меди) и компенсационного сжатия (давления соседних нанотрубок друг на друга) происходит деформация цилиндрической формы нанотрубок.

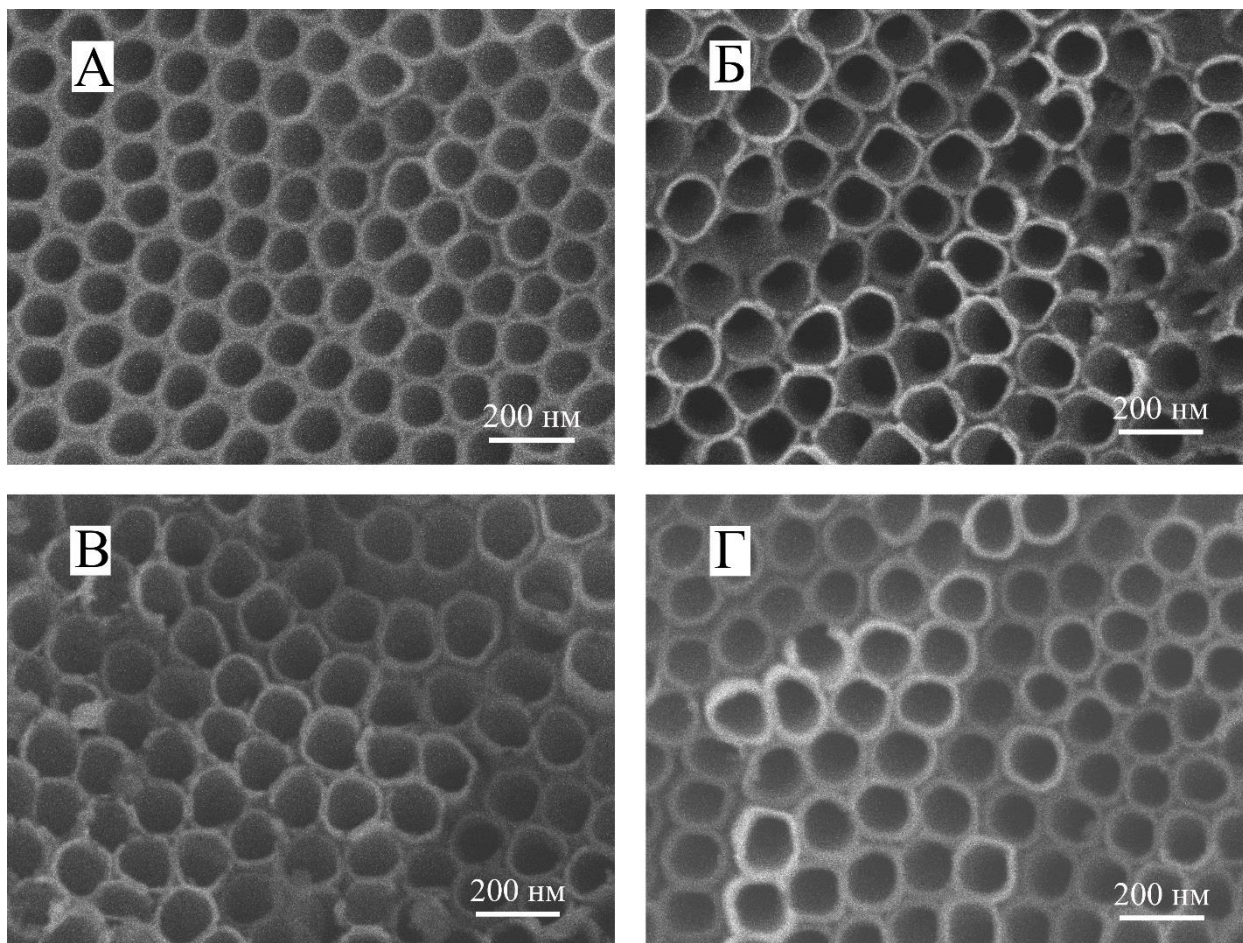


Рисунок 3.34 – Микрофотографии поверхности образцов НТ TiO_2 и $\text{Cu}/\text{НТ TiO}_2(\text{PVD})$ синтезированных при различной температуре. А – Образец НТ TiO_2 ; $\text{Cu}/\text{НТ TiO}_2(\text{PVD})$ синтез при Б – 80 °С, В – 120 °С, Г – 200 °С

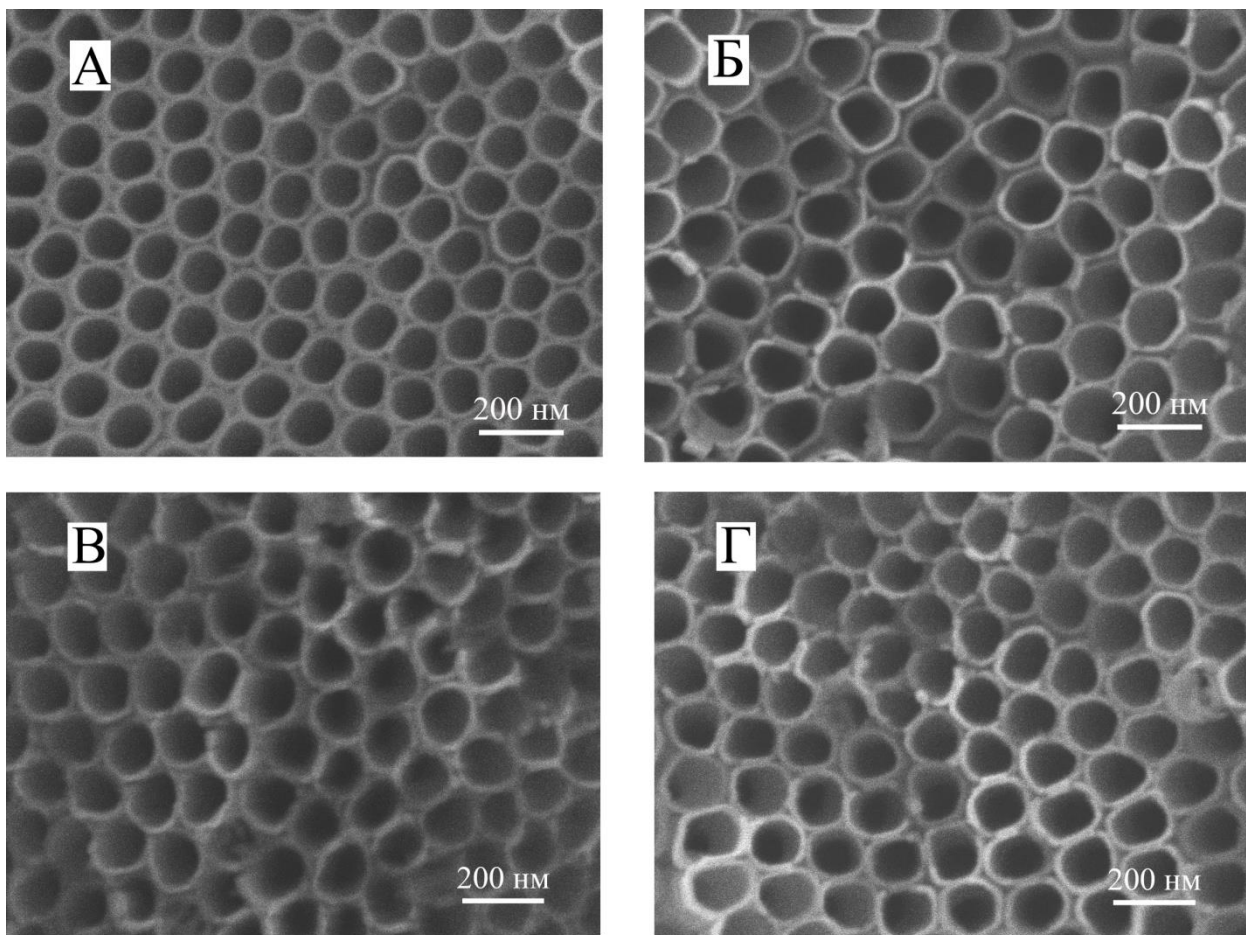


Рисунок 3.35 – Микрофотографии поверхности образцов НТ TiO_2 и Cu_2O / НТ $\text{TiO}_2(\text{PVD})$ синтезированных при различной температуре. А – Образец НТ TiO_2 ; Cu_2O / НТ $\text{TiO}_2(\text{PVD})$ синтез при Б – 80 °С, В – 120 °С, Г – 200 °С

Методом ПЭМ был установлен факт нанесения медьсодержащих частиц на поверхность стенки нанотрубок, путем образования новой фазы – кластеров частиц меди или оксида меди I. На рисунке 3.36 представлены микрофотографии исследуемых образцов.

Как видно из рисунка 3.36, после нанесения частиц $\text{Cu}(\text{acac})_2$ - методом PVD внутренняя стенка нанотрубки покрывается плотным слоем частиц $\text{Cu}(\text{acac})_2$. После гидротермального восстановления этиленгликолем образуются наноразмерные частицы оксида меди I, средний размер которых составил 2.28 ± 0.25 нм (рисунок 3.36 б).

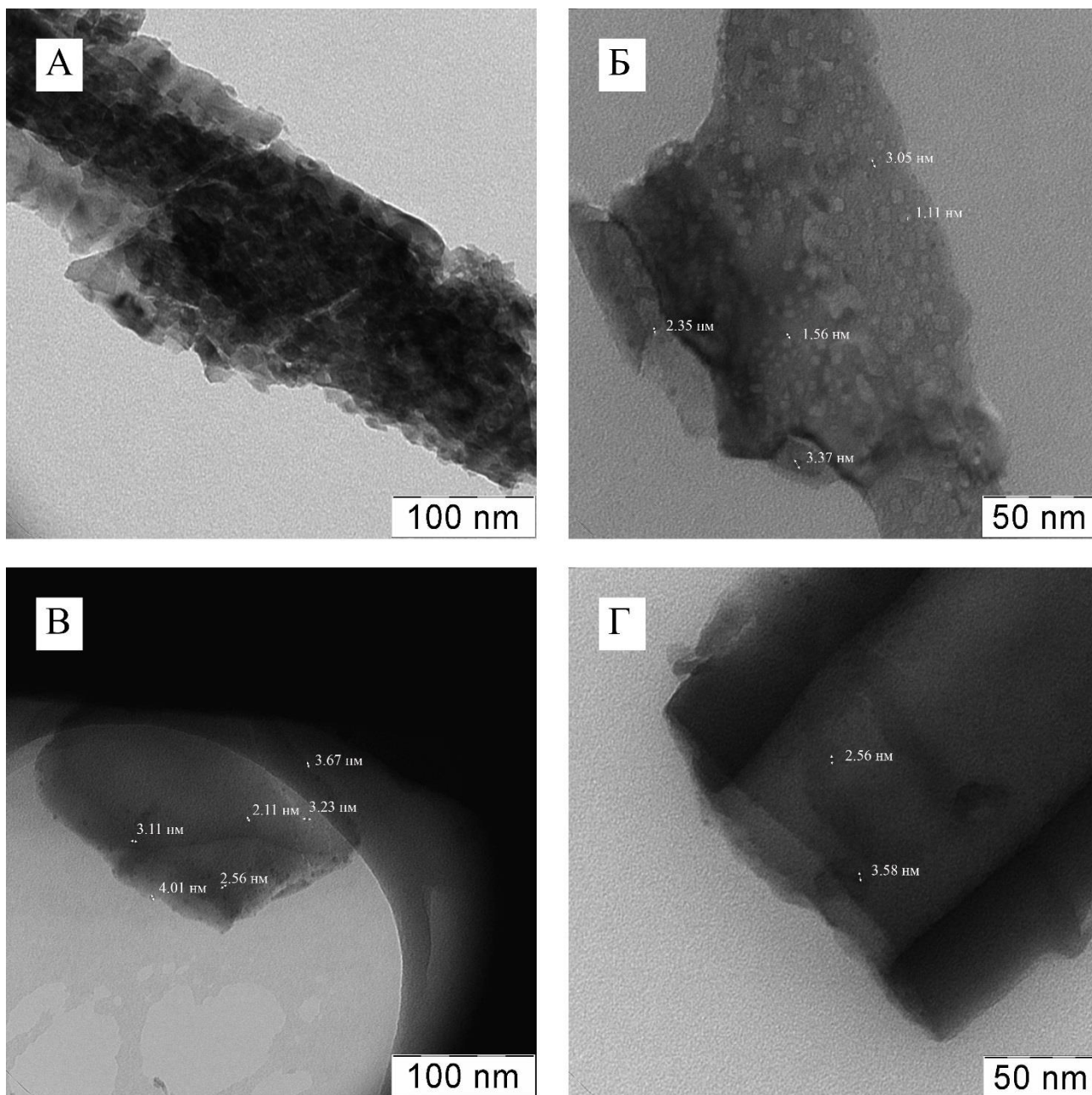


Рисунок 3.36 – Микрофотографии ПЭМ для образцов: А – участок НТ TiO_2 покрытый ацетилацетонатом меди методом PVD, Б – образец $\text{Cu}_2\text{O}/$ НТ $\text{TiO}_2(\text{PVD})$, В,Г – образец $\text{Cu}/$ НТ $\text{TiO}_2(\text{PVD})$

При восстановлении боргидридом натрия в водной среде происходит образование наночастиц меди со средним размером 3.1 ± 0.45 нм (рисунок 3.36 в,г). Как видно на рисунке 3.36 г, после синтеза методом PVD происходит встраивание частиц меди в структуру нанотрубок. Следует отметить, что распределение частиц по площади нанотрубок носит хаотичный характер, однако, локального скопления частиц или агломератов обнаружено не было,

как для образцов Cu/ НТ TiO₂(PVD), так и для Cu₂O/ НТ TiO₂(PVD) (рисунок 3.36).

3.3.3 Исследование фотокаталитической активности образцов Cu/НТ TiO₂ и Cu₂O/ НТ TiO₂

Фотокаталитическую активность медьсодержащих композитных катализаторов состава Cu/НТ TiO₂ и Cu₂O/ НТ TiO₂ оценивали в реакции окисления фенола в водной среде. Фотокаталитическое окисление фенола проводили при нормальных условиях без дополнительных реагентов. По данным предварительных экспериментов была построена графическая зависимость степени окисления фенола на НТ TiO₂ от времени фотокатализа, которая представлена на рисунке 3.37.

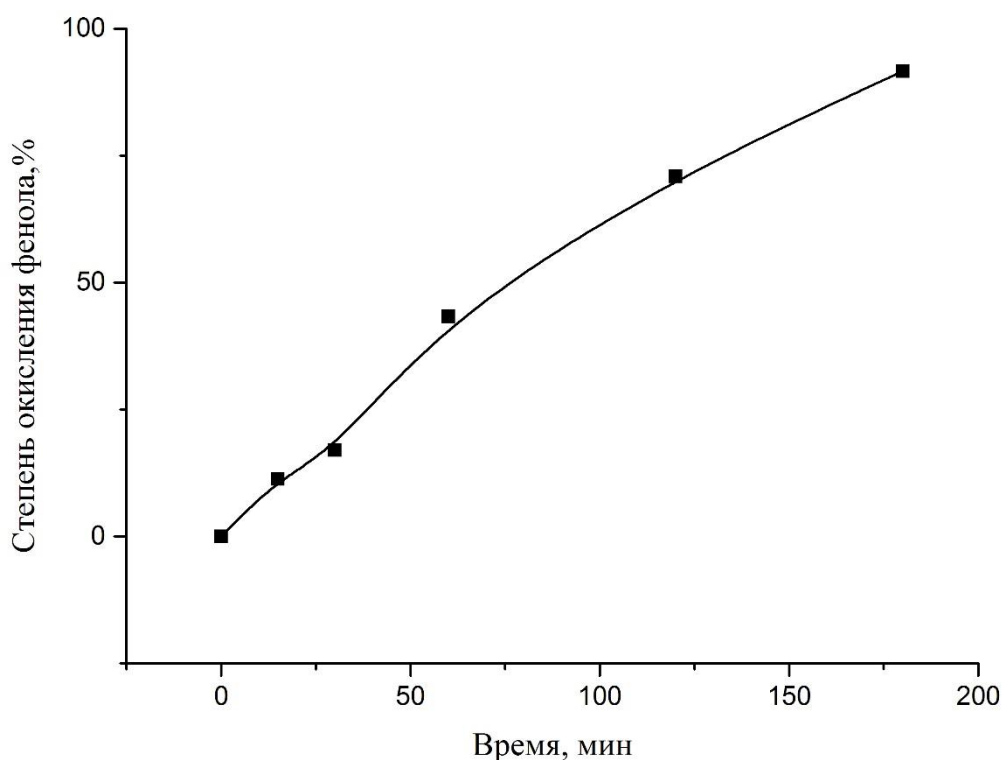


Рисунок 3.37 – Степень окисления фенола на НТ TiO₂ в зависимости от времени фотокатализа (исходная концентрация фенола – 10 мг/л; мощность излучения источника света – 45 мВт/см²)

Как видно на рисунке 3.37 за 180 минут ФК степень окисления достигает 92 % , за 60 минут 43 %. По предварительным исследованиям было выбрано время равное 60 минутам ФК, как наиболее информативная точка для сравнительного анализа ФК активности образцов.

На рисунке 3.38 – 3.39 представлены графические зависимости степени фотокаталитического окисления фенола от количества слоев нанесения меди (рисунок 3.38) и оксида меди (рисунок 3.39) на поверхность НТ TiO₂.

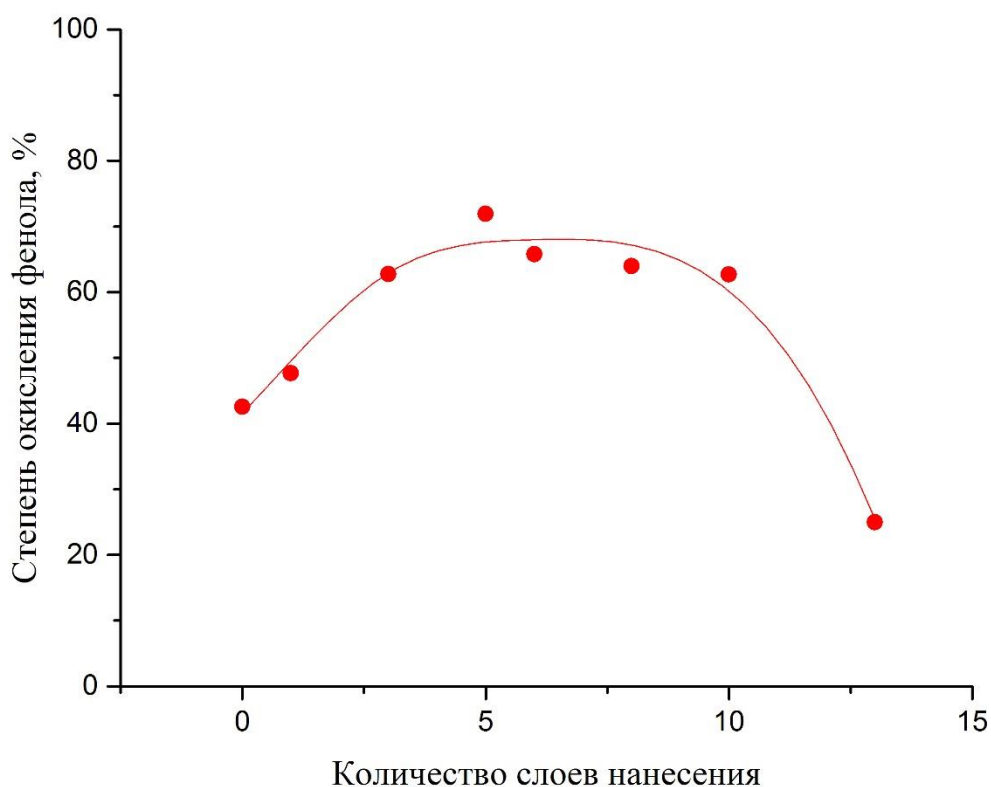


Рисунок 3.38 – Зависимость степени окисления фенола от количества слоев нанесения меди (ИН) на НТ TiO₂ (исходная концентрация фенола – 10 мг/л; мощность излучения источника света – 45 мВт/см²)

Установлено, что зависимость степени окисления фенола от количества нанесенной меди имеет экстремальный характер. Максимальная степень окисления фенола, которая составила 72 %, достигается на поверхности образца с 2.43 ат.% меди (5 слоями меди). Улучшение фотокаталитических свойств покрытий с нанесенными частицами Си может быть обусловлено

рядом причин. Во-первых, в результате нанесения частиц металлической меди может возникать сокаталитический эффект, так как медь является катализатором деструкции фенола в водной среде [260, 261]. Во-вторых, медь является акцептором электронов, тем самым способствует повышению квантовой эффективности процесса за счет понижения степени рекомбинации зарядов. В связи с этим, возникает эффект разделения зарядов, повышающий фотокаталитическую активность исходных пленок из НТ TiO_2 . При нанесении более 5 слоев меди наблюдается снижение активности образцов, что связано с образованием агломератов меди на поверхности НТ, как показано выше. С увеличением размера частиц меди происходит уменьшение площади поверхности контакта между медью и диоксидом титана, что приводит к концентрированию экситонов на границе Cu/TiO_2 , а, как следствие, увеличению степени рекомбинации электрона и дырки. Также рост размера нанесенных частиц меди увеличивает время выхода сфотогенерированных электронов в реакционную зону и блокирует доступ участников реакции к поверхности TiO_2 . Все вышеизложенное отрицательно влияет на фотокаталитическую активность композитной системы $\text{Cu} / \text{НТ TiO}_2$.⁸

Из рисунка 3.39 видно, что степень окисления фенола возрастает с увеличением количества слоев нанесённого оксида меди (I). Максимальная степень окисления фенола достигается в процессе фотокатализа с использованием катализатора с содержанием меди 10.52 ат.% (10 циклов нанесения) и составляет 82%. Дальнейшее понижение активности связано с образованием агломератов оксида меди.

⁸ Денисенко А.В., Морозов А.Н., Михайличенко А.И., Яблоновский Е.В., Абин Р.К. Фотокаталитическое окисление фенола в водной среде на медьсодержащих нанотрубчатых покрытиях диоксида титана // Вода: Химия и Экология. 2019. № 7-9. Стр. 96-101.

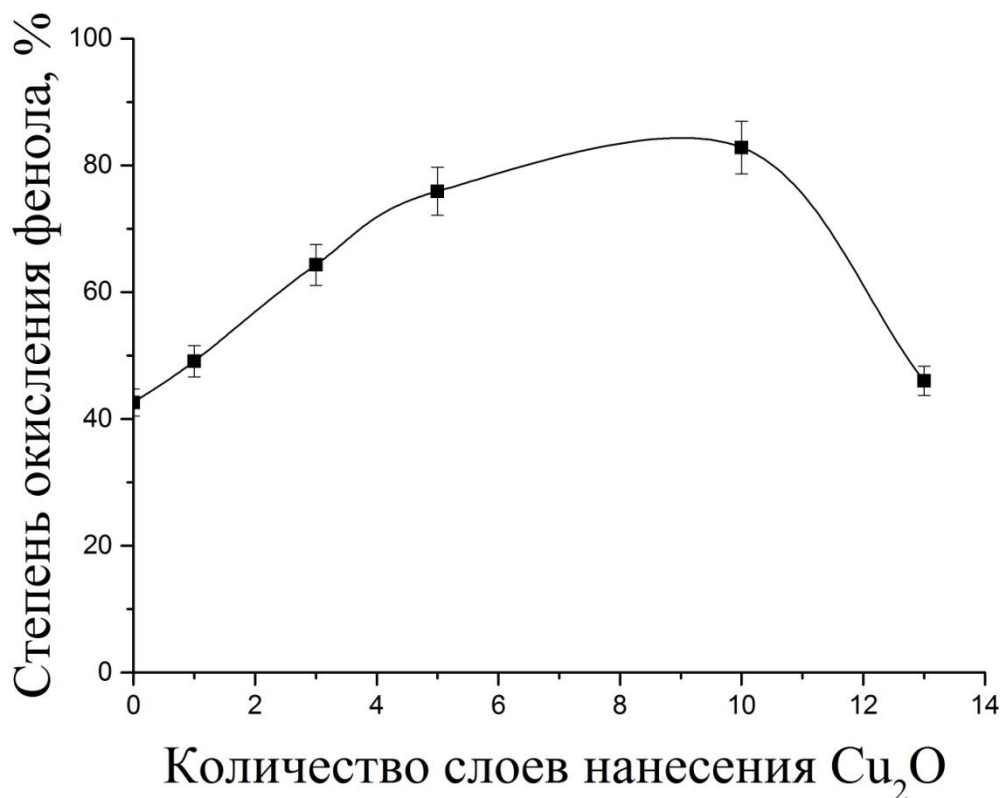


Рисунок 3.39 – Зависимость степени окисления фенола на различных композитных образцах $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ от количества меди в образце (исходная концентрация фенола – 10 мг/л; мощность излучения источника света – 45 мВт/см²)

При сравнении данных видно, что композиты, содержащие частицы Cu_2O на поверхности НТ TiO_2 , проявляют более высокую фотокаталитическую активность при окислении фенола, по сравнению с образцами, на которых нанесена металлическая медь. В результате нанесения частиц оксида меди, рабочий диапазон композитного фотокатализатора расширяется и охватывает видимую область спектра, так как ширина запрещенной зоны оксида меди (I) составляет $E_g = 2.0$ эВ, что указывает на смещение полосы поглощения в видимую область спектра согласно схеме, представленной на рисунке 3.40.

Оксид меди является полупроводником p-типа, с учетом зонной схемы, представленной на рисунке 3.40, фотогенерированный электрон из зоны проводимости оксида меди переходит в зону проводимости оксида титана, а

фотогенерированные дырки из валентной зоны TiO_2 переходят в валентную зону Cu_2O . Тем самым достигается разделение зарядов за счет p-n гетероперехода и происходит увеличение фотокаталитических свойств материала.

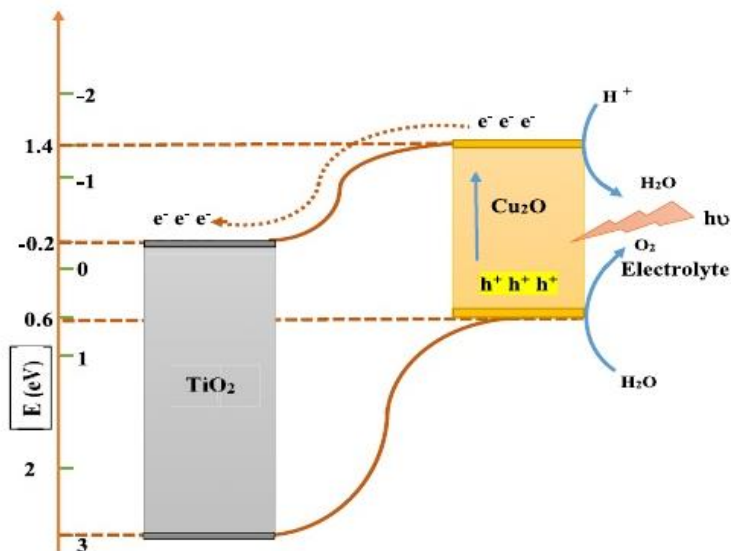


Рисунок 3.40 –Зонная структура композитного фотокатализатора $\text{Cu}_2\text{O} / \text{HT TiO}_2$

На рисунке 3.41 представлены данные ФК окисления фенола на образцах $\text{Cu} / \text{HT TiO}_2(\text{PVD})$ и $\text{Cu}_2\text{O} / \text{HT TiO}_2(\text{PVD})$, синтезированных методом PVD при различной температуре.

Как видно из рисунка 3.41, по мере роста температуры синтеза от $80\text{ }^\circ\text{C}$ до $160\text{ }^\circ\text{C}$ активность образцов повышается, но с дальнейшим ростом температуры до $200\text{ }^\circ\text{C}$ значительного увеличения активности не наблюдается. Это связано, с лимитирующим содержанием дисперсной фазы в матрице HT TiO_2 . При низких температурах синтеза, количество допирующих частиц мало, тем самым основной процесс ФК идет на HT TiO_2 . По мере роста содержания частиц происходит падение ФК активности до определенного значения, в связи с блокированием потоков излучения частицами меди или оксида меди I. С дальнейшим ростом содержания частиц возникает синергетический эффект между процессами, протекающими на частицах меди или оксида меди I и HT TiO_2 .

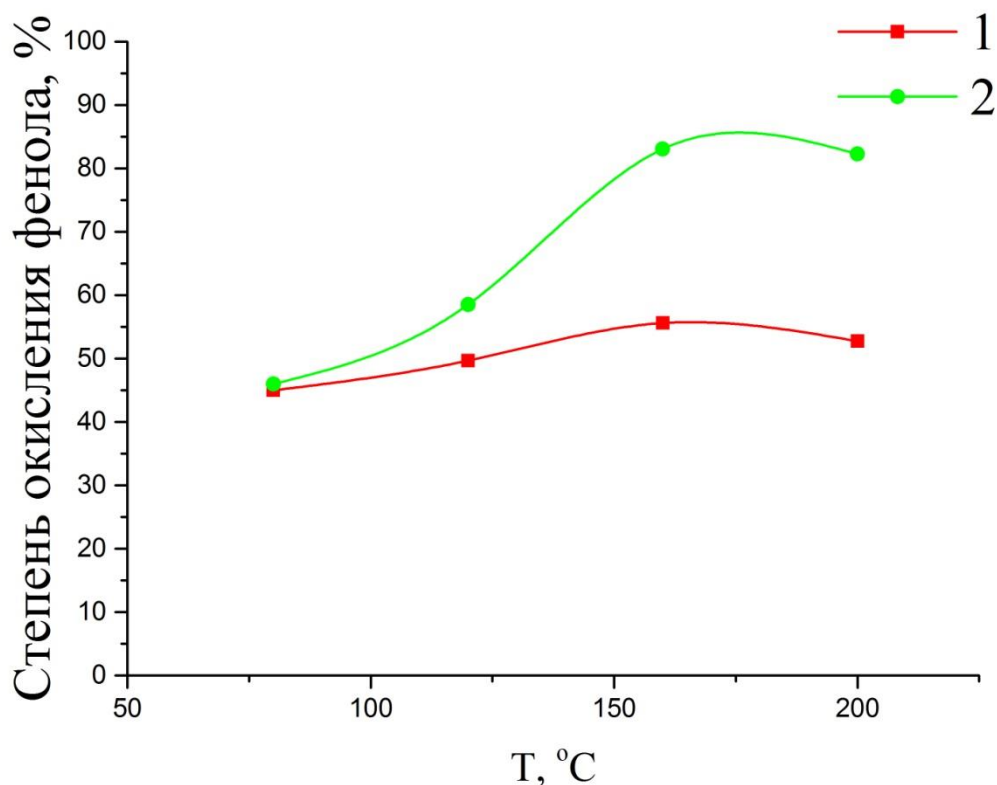


Рисунок 3.41 – Зависимость степени окисления фенола после 1 часа ФК от температуры синтеза образцов, где 1 - Cu/ НТ TiO₂(PVD), 2 – Cu₂O/ НТ TiO₂(PVD) (исходная концентрация фенола – 10 мг/л; мощность излучения источника света – 45 мВт/см²)

Медь является катализатором в Фентоно-подобных процессах, т.е. на медьсодержащих частицах происходит разложение пероксида водорода за счет изменения степени окисления меди. Тем самым, добавление пероксида водорода должно существенно увеличивать скорость деструкции органических соединений за счет интенсификации образования OH· радикалов. На образцах Cu/ НТ TiO₂(PVD) и Cu₂O/ НТ TiO₂(PVD) OH· радикалы могут образовываться в результате – фотокаталитических процессов на TiO₂ и Cu₂O, а также в результате Фентоно-подобных процессов (разложение пероксида за счет пары Cu⁺/ Cu²⁺ и в результате фото-Фентона на медьсодержащих частицах). На рисунках 3.42-3.43 представлены кинетические кривые фотодеструкции фенола с добавлением пероксида

водорода в концентрации 10 мМ (ммоль/л) на образцах НТ TiO₂, НТ TiO₂/Cu – 200 °С, НТ TiO₂/Cu₂O – 200 °С, синтезированных методом PVD.

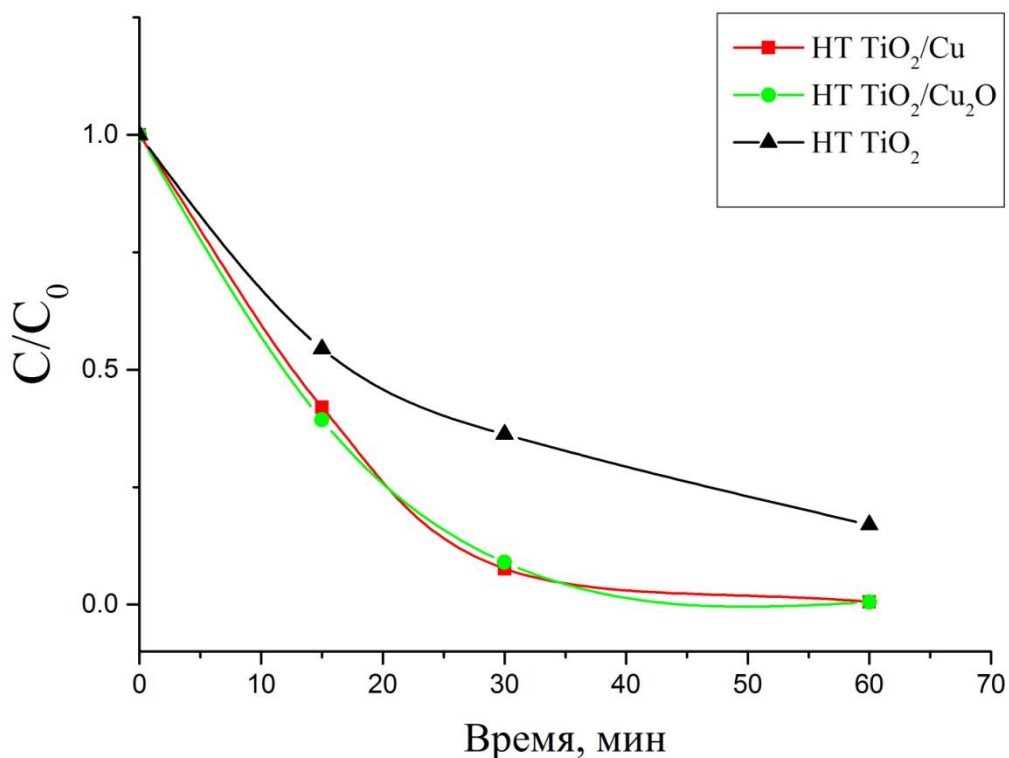


Рисунок 3.42 – Кинетические кривые окисления фенола на образцах НТ TiO₂ допированных медью и оксидом меди I при температуре нанесения 200 °С с добавлением пероксида водорода в концентрации 10 мМ (ммоль/л) (исходная концентрация фенола – 10 мг/л; мощность излучения источника света – 45 мВт/см²)

Кинетические кривые, представленные на рисунке 3.42, подходят под описание реакций псевдо-первого порядка. Для подтверждения этого, полученные результаты построены в логарифмических координатах (рисунок 3.43).

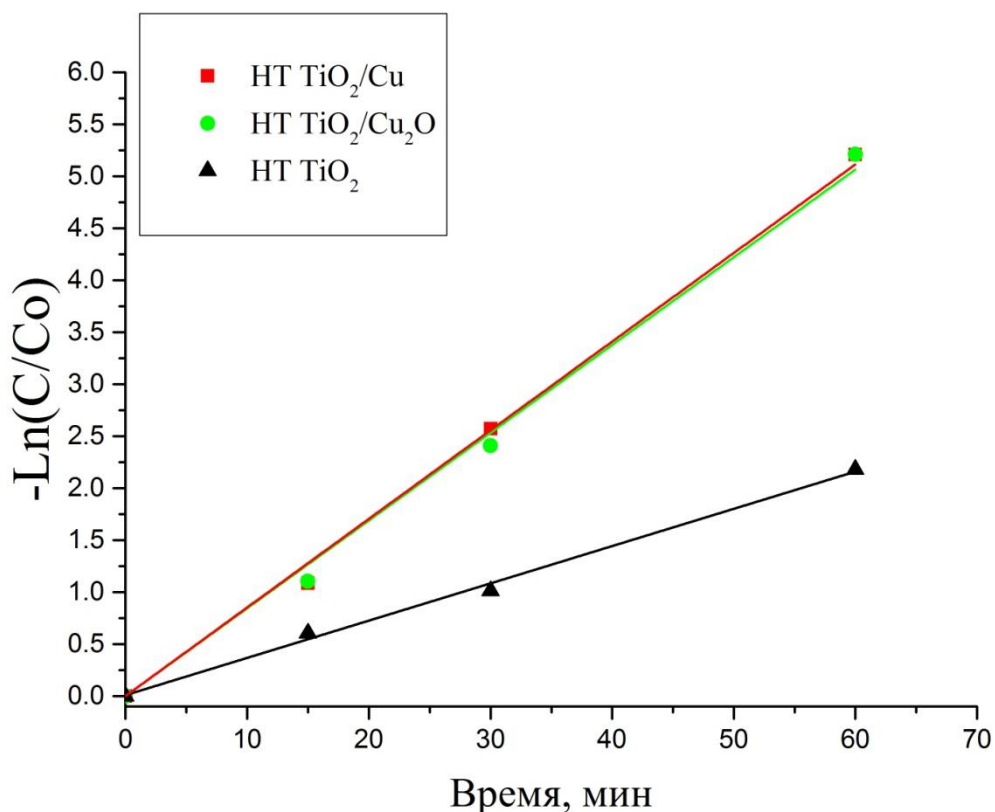


Рисунок 3.43 – Кинетические кривые окисления фенола в логарифмических координатах на образцах НТ TiO₂ допированных медью и оксидом меди I при температуре нанесения 200 °С с добавлением пероксида водорода в концентрации 10 мМ (ммоль/л) (исходная концентрация фенола – 10 мг/л; мощность излучения источника света – 45 мВт/см²)

Как видно на рисунке 3.43, процесс фотоокисления фенола с добавлением пероксида водорода концентрации 10 мМ на НТ TiO₂ описывается уравнением псевдо-первого порядка. По результатам кинетических исследований аналитическим методом были найдены константы скорости реакции для образцов НТ TiO₂, Cu/ НТ TiO₂(PVD), Cu₂O / НТ TiO₂(PVD). В таблице 3.8 представлены рассчитанные константы.

Из данных таблицы 3.8 видно, что по мере роста температуры синтеза, для образцов с частицами меди и оксида меди происходит увеличение константы скорости реакции. Для образца НТ TiO₂ константа скорости реакции составила 0.035 мин⁻¹, что в 2 раза меньше, чем минимальное значение константы реакции для образцов с медьсодержащим частицами. Видна корреляция между

константой скорости реакции и содержанием меди в образцах, так как по данным РФЛА с ростом температуры синтеза количество меди увеличивается.

Таблица 3.8 – Кинетические показатели процесса фотокаталитической деструкции фенола с добавлением 10 мМ H₂O₂ на образцах Cu/НТ TiO₂ (PVD), Cu₂O / НТ TiO₂ (PVD)

Образец	Константа скорости реакции, к мин ⁻¹	Степень окисления, после 60 минут ФК, α ₆₀ %	Степень окисления, после 30 минут ФК, α ₃₀ %
10 мМ H ₂ O ₂	0.003	15	8
НТ TiO ₂	0.035	88	64
Cu/НТ TiO ₂ – 80	0.076	98	89
Cu/НТ TiO ₂ – 120	0.079	98	90
Cu/НТ TiO ₂ – 160	0.094	97	94
Cu/НТ TiO ₂ – 200	0.096	98	94
Cu ₂ O/НТ TiO ₂ – 80	0.090	99	94
Cu ₂ O/НТ TiO ₂ – 120	0.091	99	93
Cu ₂ O/НТ TiO ₂ – 160	0.096	99.9*	94
Cu ₂ O/НТ TiO ₂ – 200	0.096	99.9*	94
Cu ₂ O/НТ TiO ₂ – 160 + 1 М H ₂ O ₂ (в темноте)	0.002	10	5

Примечание: для образцов Cu/НТ TiO₂– X, Cu₂O / НТ TiO₂– X (X – температура осаждения ацетилацетоната меди при синтезе)

**по результатам анализа содержания фенола в пробе было ниже предела чувствительности прибора, в связи с этим степень деструкции составила 99.9%.*

С повышением содержания меди в образцах растет количество активных центров разложения пероксида водорода, в случае частиц металлической меди, тем самым процесс разложения интенсифицируется, порождая большее количество окислительных радикалов. В случае с нанесением оксида меди I, помимо интенсификации разложения пероксида водорода, происходит

улучшение разделения фотогенерированных зарядов, за счет образование p-n гетероперехода и делением свободных носителей между частицами оксида меди и диоксидом титана. Ширина запрещенной зоны оксида меди I составляет 2.0 эВ, что соответствует длине волны 620 нм, часть видимого диапазона электромагнитного излучения ($\lambda \leq 620$ нм) может вызывать внутренний фотоэффект на частицах Cu_2O , порождая фотогенерированные носители заряда. Тем самым рабочий диапазон фотокатализатора на основе $\text{Cu}_2\text{O} / \text{НТ TiO}_2$ расширяется. В процессе выбивания электрона квантом света с поверхности частиц оксида меди I электрон переходит на поверхность диоксида титана, а дырка с поверхности диоксида титана на оксид меди. Тем самым создается запирающий слой между полупроводником n-типа и p-типа, повышая степень разделения зарядов. С ростом количества носителей заряда выходящих к поверхности растет активность катализатора.

Как видно из таблицы 3.8, на медьсодержащих образцах НТ TiO_2 окисление фенола более 90% происходит после 30 минут ФК с добавкой 10 мМ пероксида водорода. Без добавки пероксида водорода степени окисления равной 90 % за 30 минут не удалось достигнуть независимо от содержания меди (оксида меди) в образцах. Добавка пероксида интенсифицирует процесс деструкции фенола, за счет возникновения синергетических эффектов фотокаталитических процессов и гетерогенного процесса разложения пероксида с образованием окислительных радикалов. Добавка пероксида водорода приводит к улучшению эффективности окисления фенола на образце НТ TiO_2 не допированном медью, что связано с процессом фотокаталитического разложения пероксида водорода с дальнейшим образованием окислительных радикалов.

Вымывание меди важная характеристика для процессов водоочистки, ПДК меди составляет 1.0 мг/л [166]. Измерения концентрации ионов меди в растворах проводились методом атомной-абсорбционной спектроскопии, расчет относительного вымывания меди проводился на основе данных РФЛА и ААС, полученные данные представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Вымывание меди из катализаторов в процессе ФК окисления фенола за 1 час.

Наименование образца/ Температура синтеза °С	Концентрация ионов меди в растворе после ФК, C_{Cu} , мкг/л	Относительное вымывание меди из образца, Δ %
Cu/ НТ TiO₂(PVD)		
80	279.13±12.07	5.62
120	314.72±21.13	2.25
160	240.76±5.25	0.48
200	849.61±21.81	2.54
Cu₂O / НТ TiO₂(PVD)		
80	55.09±1.38	2.24
120	73.40±6.46	0.24
160	101.53±9.93	0.19
200	102.60±3.47	0.16

Как видно из таблицы 3.9 концентрация ионов меди в водном растворе после ФК на образцах, синтезированных методом PVD с дальнейшим восстановлением меди, не превышает 0.849 мг/л (849 мкг/л – образец Cu/ НТ TiO₂(PVD) 80°C). Относительное вымывание меди не превышает 5.62 %, что говорит о относительной устойчивости катализатора в процессе эксплуатации. Стоит отметить, что в среднем вымывание меди из образцов содержащих металлическую медь выше, чем у образцов с оксидом меди I. Это связано с тем, что в оксиде атомы меди образуют химическую связь с кислородом, которая является более энергоемкой, чем металлическая. Тем самым, гидратация меди из металлического состояния легче осуществляется с энергетической точки зрения.

В таблице 3.10 представлены результаты ФК окисления фенола, полученные в настоящей работе в сравнении с литературными данными.

Таблица 3.10 – ФК системы деструкции фенола в воде

№	ФК система	C(Ph), мг/л	Условия процесса	α_{60} , %	α_{30} , %	k, мин ⁻¹	Ссылка
1	НТ TiO ₂	10	Спектр идентичный солнечному	43	17	0.012	Настоящая работа
2	НТ TiO ₂ +H ₂ O ₂	10	Спектр идентичный солнечному; Добавление 10 мМ H ₂ O ₂	88	64	0.035	Настоящая работа
3	Cu ₂ O/ НТ TiO ₂ (PVD) - 160°C	10	Спектр идентичный солнечному;	85	60	0.031	Настоящая работа
4	Cu ₂ O/ НТ TiO ₂ (PVD) - 160°C +H ₂ O ₂	10	Спектр идентичный солнечному; Добавление 10 мМ H ₂ O ₂	99.9*	94	0.096	Настоящая работа
5	O ₂	9.4	УФ обл.+ O ₂ (0.7 МПа)	73	55	0.050 (0.022)	[262]
6	НТ TiO ₂ - фотоанод, Pt – катод, O ₂	10	Фотоэлектрокаталитическое окисление; УФ + O ₂ (0.6 МПа)	98.7	77	0.072	[244]
7	НТ Sn-Mo- TiO ₂ – фотоанод; Pt – катод	50	Фотоэлектрокаталитическое окисление; Хе 300 Вт	21	8	0.004	[263]
8	MgO – Ag/TiO ₂ НС	15	Спектр идентичный солнечному;	71	44	0.02	[264]
9	Fe-TiO ₂ НЧ	10	Хе 300 Вт (Видимый)	30	14	0.006	[265]
10	[Fe ^{II} (dpbpy)(p hen) ₂]/TiO ₂	10	Хе 400 Вт	79	61	0.028	[266]
11	C-TiO ₂ НЧ	10	Спектр идентичный солнечному;	33	19	0.007	[267]
12	МУНТ/ZnO – Ag НЧ	100	УФ	53	35	0.013	[268]
13	Pt-TiO ₂ НЧ	50	Хе 300 Вт	40	25	0.009	[269]
14	НЛ TiO ₂ + H ₂ O ₂	50	Видимый	50	27	0.011	[270]

Продолжение таблицы 3.10

15	TiO ₂ / графен +HClO ₄	50	Фотоэлектрокаталитическое окисление; Видимый, 0.1 М HClO ₄	40	25	0.009	[271]
----	---	----	---	----	----	-------	-------

где НЧ- наночастицы, НЛ – наноллисты, НС – наностержни

**по результатам анализа содержания фенола в пробе было ниже предела чувствительности прибора, в связи с этим степень деструкции составила 99.9%.*

Как видно из таблицы 3.10, в системе Cu₂O/ НТ TiO₂ (PVD) - 160°C +H₂O₂, разработанной в данной работе, наблюдается полная деструкция фенола за 1 час процесса, что является лучшим результатом по сравнению с данными других исследователей (условия проведения процесса: температура и давление нормальное, мощность излучения источника света составляла 45 мВт/см², активная площадь катализатора 18x18 мм, концентрация фенола 10 мг/л). Стоит отметить, что в работе [244] достигается высокая скорость окисления фенола за счет проведения процесса фотоэлектрокаталитического окисления под избыточным давлением кислорода равным 0.6 МПа. Преимуществом разработанной системы является использование катализатора, проявляющего высокую активность под воздействием излучения, спектральные характеристики которого идентичны солнечному излучению, простое аппаратное оформление процесса, а также применение пероксида водорода в низких концентрациях. Высокая степень окисления фенола за 30 мин (94%) в системе Cu₂O/ НТ TiO₂ (PVD) - 160°C + 10 мМ H₂O₂, а также низкая степень вымывания активных компонентов (0.19 отн.%) являются основой для создания новых эффективных фотокаталитических устройств очистки сточных вод от фенола.

3.4 Получение НТ TiO₂ на эластичных подложках

3.4.1 Исследование повторного анодирования НТ TiO₂

Отделение НТ TiO₂ с сохранением уникальной геометрии и структуры, проводилось согласно разработанной методике и включает в себя несколько последовательно реализуемых стадий:

1. Приготовление раствора полимерного материала.

2. Повторное анодирование образца покрытия из НТ TiO_2 со структурой анатаз.
3. Нанесение полимера на поверхность НТ TiO_2 .
4. Сушка образца.
5. Механическое отделение гибридной пленки от металлического титана.

С целью отделения НТ от металлической подложки было проведено повторное анодирование отожжённых образцов пленок из НТ TiO_2 . По данным, полученным в ходе процесса анодирования нанотрубчатого покрытия диоксида титана на металлическом титане, построены хроноамперные кривые, представленные на рисунке 3.44.

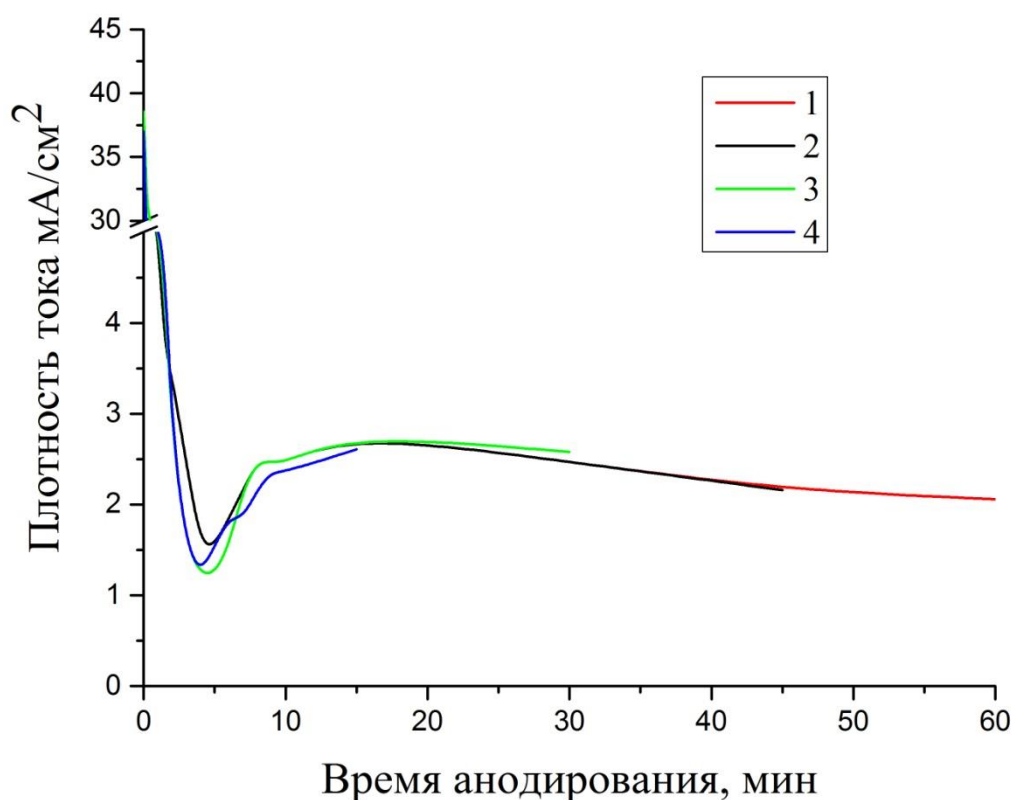


Рисунок 3.44 – Хроноамперные кривые процесса анодирования пленок из НТ TiO_2 в электролите состава: этиленгликоль (95.5 масс. %), H_2O (4 масс. %) и NH_4F (0.5 масс. %); при 25 С и 60 В в течение: 1 – 60 минут, 2 – 45 минут, 3 – 30 минут, 4 – 15 минут

Как видно из рисунка 3.44, характеры хроноамперных кривых процесса анодного окисления НТ TiO_2 на титановой подложке идентичен анодированию металлического титана, что свидетельствует о том, что механизм образования нанотрубок диоксида титана путем анодирования титана остается прежним. Нанотрубки с кристаллической структурой анатаза обладают относительно высокой электронной проводимостью, тем самым в процессе анодирования ведут себя как переносчик заряда и не участвуют в процессе электрохимического окисления [272]. В результате не происходит изменения целевого нанотрубчатого покрытия, а лишь идет образование аморфного слоя диоксида титана под кристаллическим.

3.4.2 Исследование морфологии НТ TiO_2 на полимерных подложках.

Методом растровой электронной микроскопии была исследована морфология НТ TiO_2 на полимерных подложках. На рисунке 3.45 предоставлены полученные результаты.

На рисунке 3.45г видно наличие двухстеночной структуры нанотрубок, также стоит отметить, что диаметр НТ уменьшается от поверхности ко дну (у поверхности – 115 нм, у основания – 20 нм). В процессе анодирования движение ионов внутри нанотрубок ограничено диффузией, тем самым концентрация фторид-ионов уменьшается от поверхности трубок к основанию, вследствие чего скорость травления у дна падает. В связи с этим наблюдается явление уменьшения диаметра от поверхности к основанию. По форме дна видно, что внешняя оболочка нанотрубки имеет форму гексагона. Домен из шести нанотрубок вокруг центральной (как показано на рисунке 3.45 А и 3.45 В) образует гексагональную упорядоченность, той же формы, что и составляющая этот домен единица, тем самым наблюдается фрактальная особенность нанотрубчатых массивов диоксида титана. Гексогональная локальная организация сохраняется от основания до дна нанотрубок (Рисунок 3.45 А,В), однако форма нанотрубок у поверхности цилиндрическая, из-за травления фторид ионами как внешней так и внутренней стенки нанотрубок.

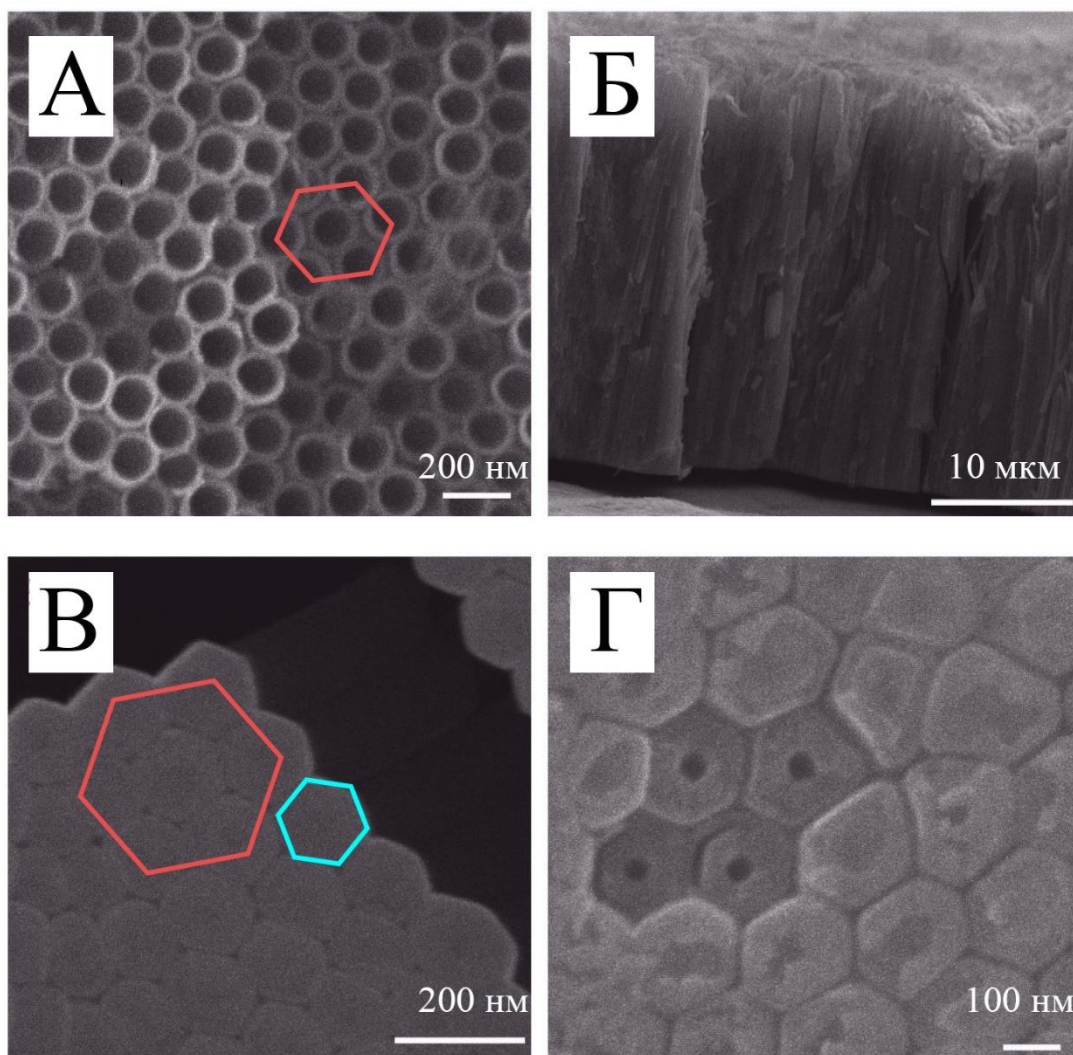


Рисунок 3.45 – Микрофотографии морфологии образца НТ TiO_2 где, А - микрофотография поверхности образца, Б - микрофотография скола, В - микрофотография дна нанотрубок (образец НТ $\text{TiO}_2/\text{ПВС}$), Г - микрофотография нанотрубок протравленных в парах HF в течение 15 минут (образец НТ $\text{TiO}_2/\text{ПВС}$)

Наличие деформации нанотрубок у дна, скорее всего, связано с линейным термическим расширением материала в процессе кристаллизации. Наличие плотной упаковки нанотрубок в покрытии во время анодирования пагубно сказывается на деформационной устойчивости нанотрубок. При тепловом линейном расширении (во время кристаллизации при $450\text{ }^\circ\text{C}$) нанотрубка диоксида титана увеличивает габаритные размеры, соседние трубки оказывают механическое давление друг на друга. В материале нанотрубки возникают компенсационные напряжения (благодаря силе

упругости). Тем самым, вследствие возникновения ряда механических напряжений, происходит неупругая деформация без нарушения сплошности массива. Вторым процессом, меняющим геометрию нанотрубок, является изменение кристаллической модификации – анодная рентгеноаморфная фаза трансформируется в кристаллическую структуру анатаза, в результате объем трубок уменьшается за счет разности плотности упаковки модификаций. У поверхности нанотрубок наблюдается наличие одностеночной структуры с относительно тонкой стенкой (в данном случае 10 нм), тем самым линейное расширение создает меньше деформационных напряжений, из-за компенсации уменьшением объема в результате кристаллизации. На дне толщина внутренней стенки значительна, тем самым напряжения, возникающие за счет линейного расширения, намного больше, чем у поверхности покрытия. В связи с этим, на дне более отчетливо видны деформационные изменения нанотрубок.

Стоит отметить, что перенос нанотрубчатого массива на эластичную подложку упрощает и расширяет возможности исследования морфологии и структуры нанотрубок методами микроскопии.

3.4.5 Исследование оптических свойств поглощения НТ TiO₂ на полимерных подложках.

Результаты измерения оптических свойств НТ TiO₂ на полимерных подложках при помощи методики, разработанной в ходе работы, представлены на рисунке 3.46.

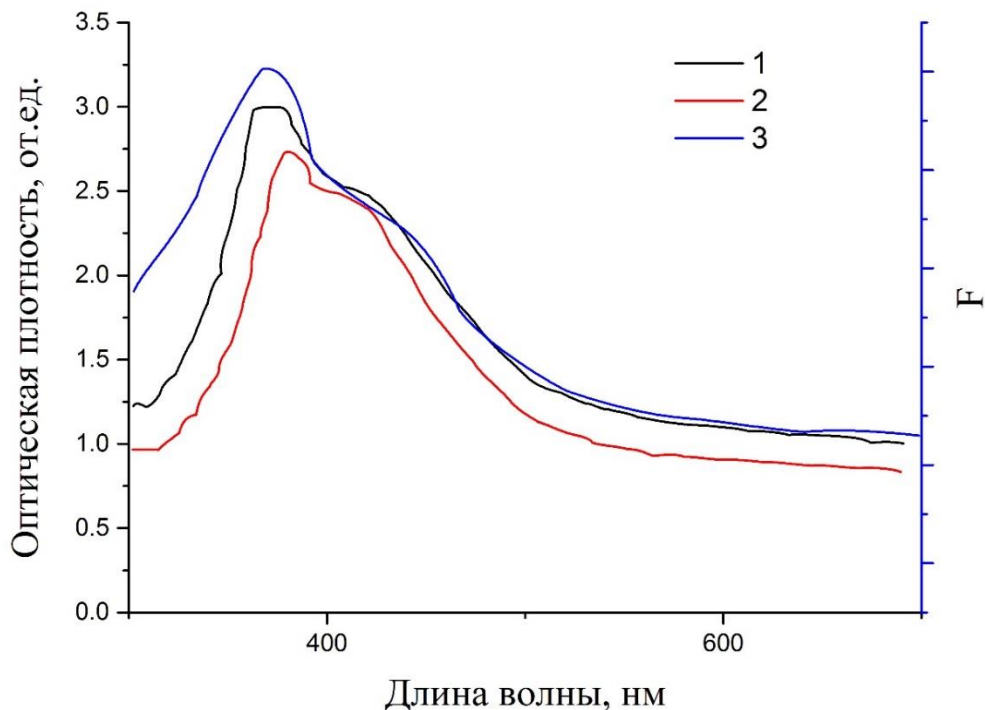


Рисунок 3.46 – Спектры оптического поглощения НТ TiO_2 на подложках различной природы: 1 –КМЦ, 2 – ПВХ, 3 – металлический титан (методом Спектроскопии диффузного отражения) [252]

Стоит отметить, что по литературным данным максимум поглощения НТ TiO_2 находится в области 300 – 400 нм [273, 274], а пороговое значение поглощения света 380 нм [275]. Однако, в образцах НТ TiO_2 , полученных методом анодирования в электролите с добавкой фторида аммония, происходит допирование атомами фтора и азота, как демонстрируется выше, в связи с этим наблюдается расширение оптического поглощения в видимую область спектра. Природа полимерной подложки влияет не значительно, так как спектры поглощения были сняты относительно прозрачной полимерной пленки той же природы, что и у исследуемого образца. Наблюдается идентичное поведение спектров поглощения, полученных методом спектрофотометрии прозрачных НТ TiO_2 на полимерной подложке и непрозрачных НТ TiO_2 на металлической подложке методом спектроскопии

диффузного отражения. Что свидетельствует о пригодности разработанного метода исследования оптических свойств тонкослойных наноструктур.

Выводы

1. Установлена связь между параметрами анодного получения НТ TiO_2 и их характеристиками, в условиях контроля температуры раствора с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Впервые определено влияние в широких диапазонах концентрации воды (0-15%) и фтористого аммония (0.1-2.0%) в этиленгликоле при различных температурах (15-50°C) и напряжениях анодирования (40-120 В) на морфологию, состав и степень упорядоченности НТ TiO_2 в получаемых пленках. Показано, что диаметр формируемых НТ и их степень упорядоченности в большей степени зависят от напряжения анодирования и концентрации воды в электролите, чем от температуры, и не зависят от концентрации NH_4F . На величину длины нанотрубок TiO_2 существенное влияние оказывают состав раствора и температура анодирования, на толщину стенки – содержание воды и напряжение анодирования, на расстояние между НТ – все исследуемые параметры, кроме содержания NH_4F .
2. Разработаны технологические режимы получения НТ TiO_2 с контролируемыми геометрическими характеристиками и долей НТ в гексагональном окружении до 75%. Внутренний диаметр НТ контролируется в пределах от 44 до 220 нм, длина от 1 до 36 мкм, толщина стенки от 7.5 нм до 42 нм, расстояние между НТ до 36 нм.
3. Установлены пороговые значения характеристик НТ TiO_2 , обеспечивающие достижение максимальной фотокаталитической активности в реакции окисления метиленового голубого: диаметр НТ не менее 95 нм, длина не менее 5 мкм, толщина стенки не более 15 нм, расстояние между нанотрубками не более 20 нм, содержание фтора не более 1.9 ат. %.
4. Разработан метод получения композитных фотокатализаторов состава $\text{Cu}/\text{НТ TiO}_2$ и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{НТ TiO}_2$, проявляющих высокую активность в реакции

деструкции фенола в водной среде под воздействием света. Исследованы свойства и состав композитных катализаторов. Показано, что с увеличением количества нанесенных слоев медьсодержащих частиц методом ионного напыления до 10 на поверхности образца наблюдается образование крупных агломератов неправильной формы со средним размером около 300 ± 59 нм и 500 ± 102 нм, для частиц меди и оксида меди, соответственно. При синтезе методом PVD с дальнейшим восстановлением меди не наблюдается образование крупных частиц на поверхности НТ TiO_2 , в то же время по данным ПЭМ происходит нанесение частиц размером до 3.1 нм на внутренние стенки НТ.

5. Установлено, что нанесение частиц меди и оксида меди I увеличивает фотокаталитическую активность НТ TiO_2 в процессе деструкции фенола. Наибольшей фотокаталитической активностью в реакции деструкции фенола обладает образец $\text{Cu}_2\text{O}/\text{НТ TiO}_2$ с 10 циклами нанесения по методу ионного напыления и образец $\text{Cu}_2\text{O}/\text{НТ TiO}_2$, полученный по методу PVD при температуре испарения $\text{Cu}(\text{acac})_2$ равной 160°C : степень окисления фенола за 1 час составила 82 % и 85 %, соответственно.

6. Исследован процесс фотокаталитической деструкции фенола на образцах $\text{Cu}/\text{НТ TiO}_2(\text{PVD})$ и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{НТ TiO}_2(\text{PVD})$ с добавкой 10 мМ пероксида водорода и рассчитаны кинетические показатели процесса. Установлено, что процесс фотокаталитической деструкции фенола с добавкой 10 мМ H_2O_2 описывается псевдопервым порядком, наибольшей активностью обладает образец $\text{Cu}_2\text{O}/\text{НТ TiO}_2$ по методу PVD при температуре 200°C ($k = 0.096 \text{ мин}^{-1}$, степень окисления фенола за 30 мин 94 %, за 1 час – 99.9 %).

7. Разработана методика отделения покрытия TiO_2 от металлической подложки и иммобилизации НТ TiO_2 на полимерную подложку. Создана методика оценки оптических свойств НТ диоксида титана при помощи спектрофотометра без приставки диффузного отражения, которая позволяет

экспрессно оценить оптические свойства без использования дорогостоящего оборудования и сложных математических моделей.

Список литературы

1. Новоселова А.В., Лазарев В.Б. и др. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. - Москва: "Наука". - 1979. - 340 с.
2. Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., и др. Оптические свойства полупроводников. Справочник. - Киев: Наукова думка. - 1987. – 608 с.
3. O. Madelung. Semiconductors:Data Handbook. - Marburg. - Germany: Springer. - 2004.- 678 с.
4. Горощенко Я.Г. Химия титана. - V. 1. - Киев: Наукова Думка. - 1970. – 415 с.
5. Milos Krbal, Hanna Sopha, Darius Pohl, Ludvik Benes et al. Self-organized TiO₂ nanotubes grown on Ti substrates with different crystallographic preferential orientations: Local structure of TiO₂ nanotubes vs. photo-electrochemical response // *Electrochimica Acta*. - 2018. - V. 264. - P. 393-399.
6. D.Pugliese, A.Lamberti, F.Bella, A.Sacco, S.Bianco, E.Tresso. TiO₂ nanotubes as flexible photoanode for back-illuminated dye-sensitized solar cells with hemi-squaraine organic dye and iodine-free transparent electrolyte. // - *Organic Electronics*. - 2014. - V. 15. - № 12. - P. 3715-3722.
7. Адамова Н.А. Российский рынок диоксида титана: реалии и перспективы. - 28 Октябрь 2016. [В Интернете].Доступно: <http://vestkhimprom.ru/posts/rossijskij-rynok-dioksida-titana-realii-i-perspektivy>. [Дата обращения: 18 Август 2017].
8. V. Zwillig, M. Aucouturier, E.D. Ceretti Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach // *Electrochim. Acta* . - 1999. - V. 45. - № 6. - P. 921-929.

9. Неницеску К. Общая Химия. - Москва: Мир. - 1968. - 635 с.
10. Лучинский Г. П. Химия титана. - Москва: Химия. - 1971. - 471 с.
11. Jian Tian, Zhenhuan Zhao, Anil Kumar, Robert I. Boughton and Hong Liu Recent progress in design, synthesis, and applications of one-dimensional TiO₂ nanostructured surface heterostructures: a review // Chem Soc Rev. - 2014. - V. 43. - P. 6920-6937.
12. Yibing Xie, Chi Xia, Hongxiu Du, Wei Wang Enhanced electrochemical performance of polyaniline/carbon/titanium nitride nanowire array for flexible supercapacitor // Journal of Power Sources. - 2015. - V. 286. - P. 561-570.
13. Ju Hu, Hansheng Li, Sohail Muhammad, Qin Wu, Yun Zhao, Qingze Jiao Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposites and their photocatalytic performances // Journal of Solid State Chemistry. - 2017. - V. 253. - P. 113-120.
14. Kadarkarai Murugan, Devakumar Dinesh, Krishnamoorthy Kavithaa, Manickam Paulpandi, Thondhi Ponraj Hydrothermal synthesis of titanium dioxide nanoparticles: mosquitocidal potential and anticancer activity on human breast cancer cells (MCF-7) // Parasitology Research. - 2016. - V. 115. - P. 1085–1096.
15. Hui Miao, Xiaoyun Hu, Jun Fan, Chaoben Li Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanostructure films and their photoelectrochemical properties // Applied Surface Science. - 2015. - V. 358. - P. 418-424.
16. Chau Thanh Nam, John L.Falconer, Le Minh Duc, Wein-Duo Yang Morphology, structure and adsorption of titanate nanotubes prepared using a solvothermal method // Materials Research Bulletin. -2014. - V. 51. - P. 49-55.
17. Zhenghua Fan. - Fanming Meng. - Miao Zhang. - Zhenyu Wu. - Zhaoqi Sun. - Solvothermal synthesis of hierarchical TiO₂ nanostructures with tunable

- morphology and enhanced photocatalytic activity // *Applied Surface Science*. - 2016. - V. 360. - P. 298-305.
18. Esra Bilgin Simsek. Solvothermal synthesized boron doped TiO₂ catalysts: Photocatalytic degradation of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals under visible light irradiation // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2017. - V. 200. - P. 309-322.
 19. Zhenfeng Bian, Jian Zhu, Hexing Li Solvothermal alcoholysis synthesis of hierarchical TiO₂ with enhanced activity in environmental and energy photocatalysis // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. - 2016 - V. 28. - P. 72-86..
 20. Rachan Klaysri, Sopita Wichaidit, Tassanee Tubchareon, Supamas Nokjan Impact of calcination atmospheres on the physiochemical and photocatalytic properties of nanocrystalline TiO₂ and Si-doped TiO₂ // *Ceramics International*. - 2015. - V. 41. - P. 11409-11417.
 21. Jun Du, Xin Gu, Haizhi Guo, Jiao Liu, Qi Wu, Jianguo Zou Self-induced preparation of TiO₂ nanowires by chemical vapor deposition // *Journal of Crystal Growth*. - 2015. - V. 427. - p. 54–59.
 22. Feng Teng , Mingyang Li, Caitian Gao, Guozhi Zhang, Peng Zhang Preparation of black TiO₂ by hydrogen plasma assisted chemical vapor deposition and its photocatalytic activity // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2014. - V. 148. - p. 339–343.
 23. Lei Ma, Aiping Chen, Jindong Lu, Zhe Zhang, Hongbo He, Chunzhong Li In situ synthesis of CNTs/Fe–Ni/TiO₂ nanocomposite by fluidized bed chemical vapor deposition and the synergistic effect in photocatalysis. - *Particuology*. - 2014.- V. 14. - P. 24-32.
 24. B. Ruiz-Camacho, O. Martínez-Álvarez, H.H. Rodríguez-Santoyo, V. Granados-Alejo, Pt/C and Pt/TiO₂–C electrocatalysts prepared by chemical

- vapor deposition with high tolerance to alcohols in oxygen reduction reaction // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. - 2014. - V. 725. - p. 19–24.
25. Ming Chen, Xiao Shen, Qianhui Wu, Wei Li, Guowang Diao Template-assisted synthesis of core–shell α -Fe₂O₃@TiO₂ nanorods and their photocatalytic property // *Journal of Materials Science*. - 2015. - V. 50. - № 11. - p. 4083–4094.
 26. Hongbian Li, Qiaoyu Zhou, Yuntian Gao Templated synthesis of TiO₂ nanotube macrostructures and their photocatalytic properties // *Nano Research*. - 2015. - V. 8. - № 3. - p. 900–906.
 27. Chun Wang, Faxing Wang, Yujuan Zhao Hollow TiO₂-X porous microspheres composed of well-crystalline nanocrystals for high-performance lithium-ion batteries // *Nano Research*. - 2016. - V. 9. - № 1. - p. 165–173.
 28. Mohamad Azuwa Mohamed, Wan Norharyati Wan Salleh, Juhana Jaafar Carbon as amorphous shell and interstitial dopant in mesoporous rutile TiO₂: Bio-template assisted sol-gel synthesis and photocatalytic activity // *Applied Surface Science*. - 2017. - V. 393. - P. 46-59.
 29. S. Ananth, T. Arumanayagam, P. Vivek, P. Murugakoothan Direct synthesis of natural dye mixed titanium dioxide nano particles by sol–gel method for dye sensitized solar cell applications // *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*. - 2014. - V. 125. - № 1. - P. 495-498.
 30. Bridget K. Mutuma, Godlisten N. Shao, Won Duck Kim, Hee Taik Kim Sol–gel synthesis of mesoporous anatase–brookite and anatase–brookite–rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties // *Journal of Colloid and Interface Science*. - 2015. - V. 442. - P. 1-7.
 31. Hayat Khan, Dimitrios Berk, Synthesis, physicochemical properties and visible light photocatalytic studies of molybdenum, iron and vanadium doped titanium dioxide // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. - 2014. - V. 111. - № 1. - p. 393–414.

32. Stotaw Talbachew Hayle, Girma Goro Gonfa Synthesis and characterization of titanium oxide nanomaterials using sol-gel method // American Journal of Nanoscience and Nanotechnology. - 2014. - V. 2. - № 1. - P. 1-7.
33. H. M. Yadav, T. V. Kolekar, A. S. Barge, N. D. Thorat, S. D. Delekar, B. M. Kim, B. J. Kim, J. S. Kim Enhanced visible light photocatalytic activity of Cr³⁺-doped anatase TiO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. - 2016. - V. 27. - № 1. - p. 526–534.
34. Farnaz Memarian, Masoud Latifi, Mohammad Amani-Tehran Innovative method for electrospinning of continuous TiO₂ nanofiber yarns: Importance of auxiliary polymer and solvent selection // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. - 2104.- V. 20. - P. 1886-1891.
35. V. Anand Ganesh, A. Sreekumaran Nair, Hemant Kumar Raut, Timothy Michael Walshc and Seeram Ramakrishna, Photocatalytic superhydrophilic TiO₂ coating on glass by electrospinning // RSC Advances. - 2012. - V. 2. - p. 2067–2072.
36. А.А. Шутов, Е.Ю. Астахов, Формование волокнистых фильтрующих мембран методом электропрядения // Журнал технической физики. - 2006. - Т. 76. - № 8. - С. 132-135.
37. Yang Yang, a Haiying Wang, Qiwen Zhou, Mengqi Kong, Haitao Ye and Gang Yang, Improved lithium storage properties of electrospun TiO₂ with tunable morphology: from porous anatase to necklace rutile // Nanoscale. - 2013. - V. 5. - P. 10267-10274.
38. Liangliang Zhu, Minghui Hong, Ghim Wei Ho, Fabrication of wheat grain textured TiO₂/CuO composite nanofibers for enhanced solar H₂ generation and degradation performance // Nano Energy. - 2015. - V. 11. - P. 28-37.
39. YunHe, Bin Zhou, Hongshan Liang, Lin Wang, Jing Li, Silver nanoparticles on flower-like TiO₂-coated polyacrylonitrile nanofibers: Catalytic and

- antibacterial applications // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. - 2017. - V. 529. - P. 380-386.
40. D. Regonini, A. Satka, A. Jaroenworarluck, D.W.E. AllsoP, C.R. Bowen , R. Stevens Factors influencing surface morphology of anodized TiO₂ nanotubes // *Electrochimica Acta*. - 2012. - V. 74. - p. 244–253.
 41. S. Palmas, A. Da Pozzo, F. Delogu, M. Mascia, A. Vacca, G. Guisbiers Characterization of TiO₂ nanotubes obtained by electrochemical anodization in organic electrolytes // *Journal of Power Sources*. - 2012. - V. 204. - p. 265–272.
 42. Yulian Zhang, Weijie Cheng, Fei Dua, Shaoyu Zhang, Weihua Ma, Dongdong Li Quantitative relationship between nanotube length and anodizing current during constant current anodization // *Electrochimica Acta*. - 2015.- V. 180. - p. 147–154.
 43. Javad Vahabzadeh Pasikhani, Neda Gilani, Azadeh Ebrahimian Pirbazari The effect of the anodization voltage on the geometrical characteristics and photocatalytic activity of TiO₂ nanotube arrays // *Nano-Structures & Nano-Objects*. - 2016.- V. 8. - p. 7–14.
 44. Ning Liu, Volker Haublein, Xuemei Zhou, Umamaheswari Venkatesan, Martin Hartmann “Black” TiO₂ Nanotubes Formed by High-Energy Proton Implantation Show Noble-Metal-co-Catalyst Free Photocatalytic H₂-Evolution // *Nano Lett.* - 2015. - V. 15. - № 10. - P. 6815-6820.
 45. Markus Stiller, Jose Barzola-Quiquia, Pablo Esquinazi, Seulgi So et al. Electrical transport properties of polycrystalline and amorphous TiO₂ single nanotubes // *Nano-Structures & Nano-Objects*. - 2017. - № 10. - p. 51–56.
 46. Theodor Rummel Uber Wachstum und Aufbau elektrolytisch erzeugter Aluminiumoxydschichten // *Zeitschrift für Physik*. - 1936. - V. 99. - № 7. - p. 518–551.

47. Craig A. Grimes, Gopal K. Mor TiO₂ Nanotube Arrays Synthesis, Properties, and Applications. - London: Springer Science. - 2010. - p.345.
48. R. Beranek, H. Hildebrand, and P. Schmuki Self-Organized Porous Titanium Oxide Prepared in H₂SO₄ / HF Electrolytes // *Electrochem. Solid-State Lett.* - 2003. - V. 6. - № 3. - P. B12-B14.
49. Dawei Gong, Craig A. Grimes, Oomman K. Varghese, Wenchong Hu, Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation // *Journal of Materials Research*. - 2001. - V. 6. - № 12. - P. 3331-3334.
50. Chuanmin Ruan, Maggie Paulose, Oomman K. Varghese, Craig A. Grimes Enhanced photoelectrochemical-response in highly ordered TiO₂ nanotube-arrays anodized in boric acid containing electrolyte // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. - 2006. - V. 90. - p. 1283–1295.
51. Qingyun Cai, Maggie Paulose , Oomman K. Varghese and Craig A. Grimes The Effect of Electrolyte Composition on the Fabrication of Self-Organized Titanium Oxide Nanotube Arrays by Anodic Oxidation // *Journal of Materials Research*. - 2005. - V. 20. - № 1. - P. 230-236.
52. Jan M. Macák, Hiroaki Tsuchiya, Dr. Patrik Schmuki High-Aspect-Ratio TiO₂ Nanotubes by Anodization of Titanium // *Angew. Chem. Int.* - 2005. - V. 44. - № 14. - P. 2100-2102.
53. Jan M. Macak K. Sirotna, P. Schmuki Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄/NaF electrolytes // *Electrochimica Acta*. - 2005. - V. 50. - № 18. - P. 3679-3684.
54. Dae-JY, Kim HG, Cho SJ, Choi WY, Thickness-conversion ratio from titanium to TiO₂ nanotube fabricated by anodization method // *Materials Letters*. - 2008. - V. 62. - № 4. - P. 775-779.
55. Hiroaki Tsuchiya, Jan M. Macak, Luciano Taveira, Eugeniu Balaur, Andrei Ghicov, Kamila Sirotna, Patrik Schmuk, Self-organized TiO₂ nanotubes

- prepared in ammonium fluoride containing acetic acid electrolytes // *Electrochemistry Communications*. - 2005. - V. 7. - № 6. - P. 576-580.
56. Robert Hahn. - Andrei Ghicov. - Jarno Salonen. - Vesa-Pekka Lehto and Patrik Schmuki. - Carbon doping of self-organized TiO₂ nanotube layers by thermal acetylene treatment. - *Nanotechnology*. - V. 18. - № 10. - P. 1-4. - 2007.
57. Angkhana Jaroenworuluck, Domenico Regonini, Chris R. Bowen, Macro, micro and nanostructure of TiO₂ anodised films prepared in a fluorine-containing electrolyte // *Journal of Materials Science*. - 2007. - V. 42. - № 16. - p. 6729–6734.
58. C. Richter, Z. Wu, E. Panaitescu, R. J. Willey, L. Menon Ultra-High-Aspect-Ratio Titania Nanotubes // *Advanced Materials*. - 2007. - V. 19. - № 7. - P. 946-948.
59. Chuanmin Ruan, Maggie Paulose, Oomman K. Varghese, Gopal K. Mor Fabrication of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays Using an Organic Electrolyte // *J. Phys. Chem. B*. - 2005. - V. 109. - № 33. - p. 15754–15759.
60. Karthik Shankar, Gopal K Mor, Haripriya E Prakasam, Sorachon Yoriya, Maggie Paulose, Oomman K Varghese and Craig A Grimes Highly-ordered TiO₂ nanotube arrays up to 220 μm in length: use in water photoelectrolysis and dye-sensitized solar cells // *Nanotechnology*. - 2007. - V. 18. - № 6. - P. 1-11.
61. Maggie Paulose, Karthik Shanka, Sorachon Yoriya, Haripriya E. Prakasam, Oomman K. Varghese Anodic Growth of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays to 134 μm in Length // *J. Phys. Chem. B*. - 2006. - V. 110. - № 33. - p. 16179–16184
62. Аверьянов Е.Е. Справочник по анодированию. - Москва: Машиностроение. - 1988. – 224с.

63. Von A. Giinthersehulze und Hans Betz Die Bewegung der Ionengitter von Isolatoren bei extremen elektrischen Feldstarken // Zeitschrift für Physik. . - 1934. - V. 92. - № 5. - p. 367–374
64. Roghiyeh Tahmasebpour, Ali Akbar Babaluo, Javad Rahbar Shahrouz, Theoretical and experimental studies on the anodic oxidation process for synthesis of self-ordering TiO₂ nanotubes: Effect of TiO₂ nanotubelengths on photocatalytic activity // Journal of Environmental Chemical Engineering. - 2017. - V. 5. - p. 1227–1237.
65. Zixue Su and Wuzong Zhou Formation, microstructures and crystallization of anodic titanium oxide tubular arrays // Journal of Materials Chemistry. - 2009. - V. 19. - P. 2301-2309 .
66. Dongliang Yu, Bin Chong et.all Theoretical derivation of anodizing current and comparison between fitted curves and measured curves under different conditions // Nanotechnology. - 2015. - V. 26. - P. 1-14.
67. Xuemei Zhou, Nhat Truong Nguyen, Selda Özkan, Patrik Schmuki Anodic TiO₂ nanotube layers: Why does self-organized growth occur—A mini review // Electrochemistry Communications. - 2014. - V. 46. - p. 157–162.
68. Ying Chen, Hongyan Lu, Haowen Fan, Rong Jin, Tong Lin, Xufei Zhu Approach to inhibit the ribs forming around anodic TiO₂ nanotubes // Materials Letters. - 2018. - V. 214. - P. 261-263.
69. Л. Н. Инасаридзе, А. В. Балмасов Анодное окисление титана во фторидсодержащих электролитах на основе этиленгликоля и диметилсульфоксида // Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2015. - Т. 51. - № 4. - С. 375-378.
70. S.J Garcia-Vergara, L Iglesias-Rubianes, C.E Blanco-Pinzon et.al Mechanical instability and pore generation in anodic alumina // Proc. R. Soc. A. - 2006. - № 462. - P. 2345-2358.

71. P. Skeldon, G. E. Thompson, S. J. Garcia-Vergara et al. A Tracer Study of Porous Anodic Alumina // *Electrochemical and Solid-State Letters*. - 2006. - V. 9. - № 11. - P. 47-51.
72. A. Baron-Wiecheć, J. J. Ganem, S. J. Garcia-Vergara, P. Skeldon Tracer Study of Porous Film Growth on Aluminum in Phosphoric Acid // *Journal of The Electrochemical Society*. - 2010. - V. 157. - № 11. - P. C399-C407.
73. Zixue Su and Wuzong Zhou Formation, morphology control and applications of anodic TiO₂ nanotube // *Journal of Materials Chemistry*. - 2011. - № 21. - P. 8955-8970.
74. Bin Chong, Dong-liang Yu, Ming-qi Gao et al. Formation Mechanism of Gaps and Ribs Around Anodic TiO₂ Nanotubes and Method to Avoid Formation of Ribs // *Journal of The Electrochemical Society*. - 2015. - № 162. - P. 244-250.
75. Zhao Jing-zhong, Bai Yang, Zhang Kun, Lin Ye, Kathy Lu, Preparation of separated and open end TiO₂ Nanotubes // *Ceramics International*. - 2015. - V. 41. - № 6. - P. 7235-7240.
76. Toshiaki Kondo, Sanami Nagao, Patrik Schmuki et.all Ideally ordered porous TiO₂ prepared by anodization of pretextured Ti by nanoimprinting process // *Electrochemistry Communications*. - 2015. - V. 50. - P. 73-76.
77. Mukta Kulkarni, Anca Mazare, Patrik Schmuk, Ales Iglic Influence of anodization parameters on morphology of TiO₂ nanostructured surfaces // *Adv. Mater. Lett.* - 2016. - V. 7. - № 1. - P. 23-28.
78. Shuyao Huo, Zhen Xu , Min Yin, Dongliang Yu, Xiaoyuan Chen et.all Improved growth rate of anodized TiO₂ nanotube arrays under reduced pressure field and light illumination // *Science Bulletin*. - 2017. - V. 62. - № 5. - P. 332-338.
79. K.M. Deen, A. Farooq, M.A. Raza, W. Haider Effect of electrolyte composition on TiO₂ nanotubular structure formation and its electrochemical evaluation // *Electrochimica Acta*. - 2014. - V. 117. - p. 329–335.

80. M. Alitabar, H. Yoozbashizadeh, Effect of sodium carbonate as an additive on the morphology and photocatalytic activity of TiO₂ nanotubes // *Materials Research Bulletin*. - 2017. - V. 95. - p. 169–176.
81. Hua Song, Kai Cheng, Haifeng Guo, Fang Wang, Junlei Wang et al. Effect of ethylene glycol concentration on the morphology and catalytic properties of TiO₂ nanotubes // *Catalysis Communications*. - 2017. - V. 97. - P. 23-26.
82. Peng Yang, Yi Liu, Shiyi Chen, Jing Ma, Jie Gong, Influence of H₂O₂ and H₂O content on anodizing current and morphology evolution of anodic TiO₂ nanotubes // *Materials Research Bulletin*. - 2016. - V. 83. - P. 581-589.
83. Yulian Zhang, Haowen Fan, Xu Ding, Qinghai Yan, Liping Wang, Weihua Ma Simulation of anodizing current-time curves and morphology evolution of TiO₂ nanotubes anodized in electrolytes with different NH₄F concentrations // *Electrochimica Acta*. - 2015. - V. 176. - p. 1083–1091.
84. Yujing Xue, Yan Sun, Guixin Wang, Kangping Yan, Jingyong Zhao Effect of NH₄F concentration and controlled-charge consumption on the photocatalytic hydrogen generation of TiO₂ nanotube arrays // *Electrochimica Acta*. - 2015. - V. 155. - p. 312–320.
85. Лозовая О. В., Тарасевич М. Р., Богдановская В. А., Касаткина И. В. Электрохимический синтез, исследование и модифицирование нанотрубок TiO₂ // *Физикохимия поверхности и защиты материалов*. - 2011. - Т. 47. - № 1. - С. 45 -50.
86. Michał Nisch, Paweł Mazierski, Zhishun Wei et al. , Enhanced photocatalytic, electrochemical and photoelectrochemical properties of TiO₂ nanotubes arrays modified with Cu, AgCu and Bi nanoparticles obtained via radiolytic reduction // *Applied Surface Science*. - 2016. - № 387. - P. 89-102.
87. Alfonso Pozio, Amedeo Masci, Mauro Pasquali, Nickel-TiO₂ nanotube anode for photo-electrolysers // *Solar Energy*. - 2016. - № 136. - p. 590–596.

88. Azhang Hamlekhan, Suman Sinha-Ray, Christos Takoudis et al. Fabrication of drug eluting implants: study of drug release mechanism from titanium dioxide nanotubes // *Journal of Physics D: Applied Physics*. - 2015. - V.48. - №27.
89. Andrea Lamberti, Candido F. Pirri TiO₂ nanotube array as biocompatible electrode in view of implantable supercapacitors // *Journal of Energy Storage*. - 2016. - V. 8. - P. 193-197.
90. P.M. Perillo, D.F. Rodríguez The gas sensing properties at room temperature of TiO₂ nanotubes by anodization // *Sensors and Actuators B: Chemical*. - 2012 - № 172. - P. 639-643..
91. D. Pugliese, A. Lamberti, F. Bella et al. TiO₂ nanotubes as flexible photoanode for back-illuminated dye-sensitized solar cells with hemi-squaraine organic dye and iodine-free transparent electrolyte // *Organic Electronics*. - 2014. - V. 15. - № 12. - P. 3715-3722.
92. Wilaiwan Chanmanee, Mohammad Fakrul Islam, Brian H. Dennis et al. Solar photothermochemical alkane reverse combustion // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. - 2016. - V. 113. - № 10. - P. 2579-2584.
93. Qingxiang Zhou, Zhi Fang, Jing Li, Mengyun Wang, Applications of TiO₂ nanotube arrays in environmental and energy fields:A review // *Microporous and Mesoporous Materials*. - 2015. - № 202. - P. 22-35.
94. Балашев К.П. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии // *Соросовский образовательный журнал*. - 1998. - № 8. - с. 58-64.
95. Артемьев Ю.М.,Рябчук В.К. Введение в гетерогенный фотокатализ. СПб: Санкт - Петербуржского Университета. - 1999. – 303с.
96. Субашиев В.К., Соминский М.С. Полупроводники в науке и технике. Москва: АН СССР. - 1958. - 659с.
97. Л.А. Башкиров. О возможности создания солнечного элемента на основе оксидов металлов, предназначенного для получения водорода из воды //

Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докладов Междунар. научн. конф. Ч. I.– Минск, 2005. - С. 472–474.

98. Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // Nature. - 1972. - V. 37. - P. 238-242.
99. Ekaterina Kozlova, Aleksander Vorontsov, Tatiana Korobkina, Photocatalytic water splitting with Ce^{3+}/Ce^{4+} ions // SOLAR'08 putting light to work. - 2008. - Book of abstracts. - p. 71.
100. Н. Турро Молекулярная фотохимия. Москва: Мир. - 1967. – 328с.
101. Е. Н. Савинов Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха // Соросовский образовательный журнал. - 2000. - Т. 6. - № 11. - С. 52-56.
102. Sulaiman N. Basahel, Kiyoungh Lee, Robert Hahn, Patrik Schmuki, Salem M. Bawaked and Shaeel A. Al-Thabaiti Self-decoration of Pt metal particles on TiO_2 nanotubes used for highly efficient photocatalytic H_2 production // Chem. Commun. - 2014. - V. 50. - P. 6123-6125.
103. Indhumati Paramasivam, Himendra Jha, Ning Liu, Patrik Schmuki A Review of Photocatalysis using Self-organized TiO_2 Nanotubes and Other Ordered Oxide Nanostructures // Small. - 2012. - V. 8. - № 20. - P. 3073-3103.
104. Ying Zhao, Nils Hoivik, Kaiying Wang Recent advance on engineering titanium dioxide nanotubes for photochemical and photoelectrochemical water splitting // Nano Energy. - 2016. - V. 30. - P. 728-744.
105. Seulgi So, Arian Kriesch, Ulf Peschelb and Patrik Schmuki Conical-shaped titania nanotubes for optimized light management in DSSCs reach back-side illumination efficiencies $> 8\%$ // J. Mater. Chem. A. - 2015. - V. 3. - P. 12603-12608.
106. Andrei Ghicov, Sergiu P. Albu, Robert Hahn, Doohun Kim, Thomas Stergiopoulos, Julia Kunze, Carl-Albrecht Schiller, Polycarpos Falaras, Patrik Schmuki TiO_2 Nanotubes in Dye-Sensitized Solar Cells: Critical Factors for

- the Conversion Efficiency // *Chem. Asian J.* - 2009. - V. 4. - № 4. - P. 520-525.
107. Alexei Tighineanu, Sergiu P. Albu, Patrik Schmuki Conductivity of anodic TiO₂ nanotubes: Influence of annealing conditions // *Phys. Status Solidi RRL.* - 2014. - V. 8. - № 2. - p. 158–162.
108. Ying Zhang, Zhiyuan Zhao, Juanrong Chen et.al C-doped hollow TiO₂ spheres: in situ synthesis, controlled shell thickness, and superior visible-light photocatalytic activity // *Applied Catalysis B: Environmental.* - 2015. - V. 165. - P. 715-722.
109. Maxwell Selase Akple, Jingxiang Low, Zhiyang Qin et. all Nitrogen-doped TiO₂ microsheets with enhanced visible light photocatalytic activity for CO₂ reduction // *Chinese Journal of Catalysis.* - 2015. - V. 36. - № 12. - P. 2127-2134.
110. Katarzyna Siuzdak, Mariusz Szkoda, Anna Lisowska-Oleksiak, Katarzyna Grochowska, Jakub Karczewskic, Jacek Ryl Thin layer of ordered boron-doped TiO₂ nanotubes fabricated in a novel type of electrolyte and characterized by remarkably improved photoactivity // *Applied Surface Science.* - 2015. - V. 357. - P. 942-950.
111. Xianzhong Bu, Yang Wang, Ji Li, Chonghui Zhang Improving the visible light photocatalytic activity of TiO₂ by combining sulfur doping and rectorite carrier // *Journal of Alloys and Compounds.* - 2015. - V. 628. - P. 20-26.
112. Emy Marlina Samsudin, Sharifah Bee Abd Hamid, Joon Ching Juan et.al Effective role of trifluoroacetic acid (TFA) to enhance the photocatalytic activity of F-doped TiO₂ prepared by modified sol–gel method // *Applied Surface Science.* - 2016. - V. 365. - P. 57-68
113. Kazuya Nakata, Baoshun Liu, Yosuke Ishikawa et.al Fabrication and Photocatalytic Properties of TiO₂ Nanotube Arrays Modified with Phosphate // *Chemistry Letters.* - 2011. - V. 40. - № 10. - P. 1107-1109.

114. Yaling Su, Xingwang Zhang, Minghua Zhou, Song Han, Lecheng Lei
Preparation of high efficient photoelectrode of N–F-codoped TiO₂ nanotubes
// Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. - 2008. - V. 194.
- № 2. - P. 152-160.
115. Slamet, Dewi Tristantini, Valentina and Muhammad Ibadurrohman,
Photocatalytic hydrogen production from glycerol–water mixture over Pt-N-
TiO₂ nanotube photocatalyst // Int. J. Energy Res. - 2013. - V. 37. - № 11. - P.
1372-1381.
116. Fang Li, Hui Li, Ling-xiao Guan, Ming-ming Yao Nanocrystalline Co⁺²/ F⁻
codoped TiO₂ - SiO₂ composite films for environmental applications //
Chemical Engineering Journal. - 2014. - V. 252. - P. 1-10.
117. Mohamad Mohsen Momeni , Yousef Ghayeb, Farzaneh Ezati, Fabrication,
characterization and photoelectrochemical activity of tungsten-copper co-
sensitized TiO₂ nanotube composite photoanodes // Journal of Colloid and
Interface Science. - 2018. - V. 514. - P. 70-82.
118. Raul Salazar, Marco Altomare, Kiyong Lee et.all Use of Anodic TiO₂
Nanotube Layers as Mesoporous Scaffolds for Fabricating CH₃NH₃PbI₃
Perovskite-Based Solid-State Solar Cells // ChemElectroChem. - 2015. - V. 2.
- № 6. - P. 824-828.
119. Qingyao Wang, Rencheng Jin, Changling Yin, Meijun Wang, Junfu Wang,
Shanmin Gao Photoelectrocatalytic removal of dye and Cr(VI) pollutants with
Ag₂S and Bi₂S₃ co-sensitized TiO₂ nanotube arrays under solar irradiation //
Separation and Purification Technology. - 2017. - V. 172. - p. 303–309.
120. Chong Fu, Mingji Li, Hongji Li, Cuiping Li, Xiao guo Wu, Baohe Yang
Fabrication of Au nanoparticle/TiO₂ hybrid films for photoelectrocatalytic
degradation of methyl orange // Journal of Alloys and Compounds. - 2017. -
V. 692. - P. 727-733.

121. Kesheng Cao, Pengtao Sheng, Weili Li, Pengwei Du, , Qingyun Cai Multi-functional CuO nanowire/TiO₂ nanotube arrays photoelectrode synthesis, characterization, photocatalysis and SERS applications // *Talanta*. - 2016. - V. 160. - p. 537–546.
122. Е.А. Козлова, В.Н. Пармон Гетерогенные полупроводниковые фотокатализаторы процессов получения водорода из водных растворов доноров электронов // *Успехи химии*. - 2017. - Т. 86. - № 9. - С. 870-906.
123. Dandan Zhao, Yanlong Yu , Huijin Long, Yaan Cao Improved photocatalytic activity of self-assemble TiO₂ nanobelts with Au nanoparticles // *Applied Surface Science*. - 2014. - V. 23. - p. 247–251.
124. M.A. Santanna, W.T. Menezes, Y.V.B. Santana, M.M. Ferrer, A.F. Gouveia, A.D. Faceto, A.J. Terezo, A.J.A. Oliveira, E. Longo, R.G. Freitas, E.C. Pereira The effect of TiO₂ nanotube morphological engineering and ZnS quantum dots on the water splitting reaction: A theoretical and experimental study // *international journal of hydrogenenergy*. - 2018. - V. XXX. - P. 1-13.
125. Juliana Ferreira de Brito, Francesco Tavella, Chiara Genovese, Claudio Ampelli, Maria Valnice Boldrin Zanoni, Gabriele Centi, Siglinda Perathoner Role of CuO in the modification of the photocatalytic water splitting behavior of TiO₂ nanotube thin films // *Applied Catalysis B: Environmental* . - 2018. - V. 224. - P. 136-145.
126. Tiehu Han, Dongmei Zhou, Huigang Wang, The study on preparation and photocatalytic activities of Cu₂O/TiO₂ nanoparticles // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. - 2015. - V. 3. - № 4. - P. 2453-2462.
127. Lian Yu, Dongsheng Wang, Daiqi Ye CdS nanoparticles decorated anatase TiO₂ nanotubes with enhanced visible light photocatalytic activity// *Separation and Purification Technology* - 2015. V. 156. - № 2. - P. 708-714
128. Kehan Yu, Xiu Lin, Ganhua Lu, Zhenhai Wen, Chris Yuan and Junhong Chen Optimized CdS quantum dot-sensitized solar cell performance through atomic

- layer deposition of ultrathin TiO₂ coating // RSC Advances. - 2012. - V. 2. - p. 7843–7848.
129. Tzung-Luen Li, Yuh-Lang Lee and Hsisheng Teng CuInS₂ quantum dots coated with CdS as high-performance sensitizers for TiO₂ electrodes in photoelectrochemical cells // J. Mater. Chem.. - 2011. - V. 21. - p. 5089.
130. Yaohong Zhang, Jun Zhu, Xuechao Yu, Junfeng Wei, Linhua Hu, Songyuan Dai The optical and electrochemical properties of CdS/CdSe co-sensitized TiO₂ solar cells prepared by successive ionic layer adsorption and reaction processes // Solar Energy. - 2012. - V. 86. - p. 964–971.
131. Bradley J. Brennan, Christopher Koenigsmann, Kelly L. Materna et.all Surface-Induced Deprotection of THP-Protected Hydroxamic Acids on Titanium Dioxide // J. Phys. Chem. C . - 2016. - V. 120. - № 23. - P. 12495-12502.
132. Yan-Yan Song, Felix Schmidt-Stein, Sebastian Bauer, and Patrik Schmuki, Amphiphilic TiO₂ Nanotube Arrays: An Actively Controllable Drug Delivery System. - 2009. - J. Am. Chem. Soc.. - V. 131. - № 12. - p. 4230–4232.
133. Ying Yang, Xiangyang Li, Hua Qiu et.all Polydopamine Modified TiO₂ Nanotube Arrays for Long-Term Controlled Elution of Bivalirudin and Improved Hemocompatibility // ACS Appl. Mater. Interfaces. - 2018. - V. 10. - № 9. - p. 7649–7660.
134. Jyotsna Tripathy, Kiyoungh Lee, and Patrik Schmuki Tuning the Selectivity of Photocatalytic Synthetic Reactions Using Modified TiO₂ Nanotubes // Angew. Chem.. - 2014. - V. 126. - № 46. - P. 12813-12816.
135. Jingwen Xu, Lingling Yang, Yuyao Han, Yongmei Wang, Xuemei Zhou, Zhida Gao, Yan-Yan Song, and Patrik Schmuki Carbon-Decorated TiO₂ Nanotube Membranes: A Renewable Nanofilter for Charge-Selective Enrichment of Proteins // ACS Appl. Mater. Interfaces. - 2016. - V. 8. - № 34. - p. 21997–22004.

136. Н.В. Соболева, А.А. Носонович, В.В. Гончарук Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды // Химия и технология воды. - 2007. - Т. 29. - № 2. - С. 125-159.
137. Davide Ravelli, Daniele Dondi, Maurizio Fagnoni and Angelo Albini Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry // Chem. Soc. Rev. - 2009. - V. 38. - P. 1999-2011 .
138. Yuekun Lai , Longxiang Lin, Fei Pan, Jianying Huang, Ran Song, Yongxia Huang et.all Bioinspired Patterning with Extreme Wettability Contrast on TiO₂ Nanotube Array Surface: A Versatile Platform for Biomedical Applications // Small. - 2013. - V. 9. - № 17. - P. 2945-2953.
139. Evin Gultepe, Dattatri Nagesha, Srinivas Sridhar, Mansoor Amijia, Dattatri Nagesha, Srinivas Sridhar, Mansoor Amiji Nanoporous inorganic membranes or coatings for sustained drug delivery in implantable devices // Advanced Drug Delivery Reviews. - 2010. - V. 62. - p. 305–315.
140. A.Roguska, M.Pisarek et.all Improvement of the bio-functional properties of TiO₂ nanotubes // Applied Surface Science. - 2016. - V. 388. - P. 775-785.
141. Huan Yi, Fawad Ur Rehman, Chunqiu Zhao et.all Recent advances in nano scaffolds for bone repair // Bone Research. - 2016. - V. 4. - P. 1-11.
142. Qun Wang, Jian-Ying Huang, Hua-Qiong Li et.all Recent advances on smart TiO₂ platforms for sustainable drug delivery applications // International Journal of Nanomedicine. - 2016. - V. 12. - p. 151–165.
143. Azhang Hamlekhan, Suman Sinha-Ray, Christos Takoudis et.all Fabrication of drug eluting implants: study of drug release mechanism from titanium dioxide nanotubes // Journal of Physics D: Applied Physics. - 2015. - V. 48. - P. 1-11.
144. Moom Sinn Aw , Mima Kurian and Dusan Losic, Non-eroding drug-releasing implants with ordered nanoporous and nanotubular structures: concepts for controlling drug release // Biomater. Sci. - 2014. - V. 2. - P. 10-34.

145. P.M. Perillo, D.F. Rodríguez The gas sensing properties at room temperature of TiO₂ nanotubes by anodization // *Sensors and Actuators B: Chemical*. - 2012. - V. 172. - p. 639–643.
146. M. Abdullah, S.K. Kamarudin Titanium dioxide nanotubes (TNT) in energy and environmental applications: An overview // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2017. - V. 76. - p. 212–225.
147. Xiang C, She Z, Zou Y, Cheng J, Chu H, Qiu S, et al. A room-temperature hydrogen sensor based on Pd nanoparticles doped TiO₂ nanotubes // *Ceramics International*. - 2014. - V. 40. - № 10. - P. 16343-16348.
148. Priyanka Dwivedi, Neha Chauhan, P. Vivekanandan, Samaresh Das, D. Sakthi Kumar, Saakshi Dhanekar Scalable fabrication of prototype sensor for selective and sub-Pm level ethanol sensing based on TiO₂ nanotubes decorated porous silicon // *Sensors and Actuators B: Chemical*- 2017. V. 249. - p. 602–610.
149. Xiaojun Wang, Xiaohan Xia, Xiaogang Zhang, Weijia Men, Meiqing Guo Nonenzymatic glucose sensor based on Ag&Pt hollow nanoparticles supported on TiO₂ nanotubes // *Materials Science and Engineering C*. - 2017. - V. 80. - p. 174–179.
150. Behzad Rezaei, Ismaeil Mohammadi, Ali Asghar Ensafi, Mohammad Mohsen Momeni Electrochemical analysis of AC-electrophoretic combination of TiO₂ nanoparticle and open-ended nanotube membrane // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. - 2018. - V. 814. - P. 127-133.
151. J.A. Díaz-Real, G.C. Dubed-Bandomo, J. Galindo-de-la-Rosa, E. Ortiz-Ortega, J. Ledesma-García, L.G. Arriaga Evaluation of transferable TiO₂ nanotube membranes as electrocatalyst support for methanol photoelectrooxidation // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2018. - V. 222. - P. 18-25.

152. Deuk Ju Kim, Min Jae Jo, Sang Yong Nam A review of polymer–nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. - 2015. - № 21. - p. 36–52.
153. S.J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications // international journal of hydrogen energy. - 2010. - V. 35. - P. 9349-9384.
154. Jorphin Joseph, Chi-Yung Tseng, Bing-Joe Hwang Phosphonic acid-grafted mesostructured silica/Nafion hybrid membranes for fuel cell applications // Journal of Power Sources. - 2011. - № 196. - p. 7363–7371.
155. Gh.Mohammadi, M.Jahanshahi Fabrication and evaluation of Nafion nanocomposite membrane based on ZrO_2 - TiO_2 binary nanoparticles as fuel cell MEA // international journal of hydrogen energy. - 2013. - V. 38. - P. 9387 - 9394.
156. Wang Zhengbang, Tang Haolina, Pan Mu Self-assembly of durable Nafion/ TiO_2 nanowire electrolyte membranes for elevated-temperature PEM fuel cells // Journal of Membrane Science. - 2011. - V. 369. - № 2. - p. 250–257.
157. Cheng Wang , Shubo Wang , Linfa Peng et al. Recent Progress on the Key Materials and Components for Proton Exchange Membrane Fuel Cells in Vehicle Applications // Energies. - 2016. - V. 9. - № 603. - P. 1-39.
158. Kriangsak Ketpang, Kwangjin Oh, Sung-Chul Lim, Sangaraju Shanmugam, Nafion-porous cerium oxide nanotubes composite membrane for polymer electrolyte fuel cells operated under dry conditions // Journal of Power Sources. - 2016. - V. 329. - P. 441-449.
159. N. Abdullah a, S.K. Kamarudin, Titanium dioxide in fuel cell technology: An overview // Journal of Power Sources. - 2015. - V. 278. - P. 109-118.

160. B. R. Matos, E. M. Arico, M. Linardi et al. Thermal properties of Nafion–TiO₂ composite electrolytes for PEM fuel cell // J Therm Anal Calorim. - 2009. - V. 97. - p. 591–594.
161. Niklas Wehkamp, Matthias Breitwieser, Andreas Buchler et al., Directly deposited Nafion/TiO₂ composite membranes for high power medium temperature fuel cells // RSC Adv. - 2016. - V. 6. - p. 24261–24266.
162. Yu Jun, Hadis Zarrin, Michael Fowler, Zhongwei Chen, Functionalized titania nanotube composite membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells // international journal of hydrogen energy. - 2011. - V. 36. - P. 6073 - 6081.
163. F. Javier Pinar, Pablo Canizares, Manuel A. Rodrigo, Diego Ubeda and Justo Lobato Titanium composite PBI-based membranes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. Effect on titanium dioxide amount // RSC Advances. - 2012. - V. 2. - p. 1547–1556.
164. Qiong Li, Haining Zhang, Zhengkai Tu et al. Impregnation of amine-tailored titanate nanotubes in polymer electrolyte membranes // Journal of Membrane Science. - 2012. - V. 424. - p. 284–292.
165. В.В. Гусева, Я.П. Молчанова, Е.А. Заика, В.Н. Виниченко, Е.М. Аверочкин Гидрохимические показатели состояния окружающей среды. - Москва: Эколайн. - 2000. - 148с.
166. ГН 2.1.5. 689 - 98 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. - 1998.
167. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В., Фенолы. - Москва. - 1974. – 366с.
168. Шевченко, Марченко П.В., Таран П.Н., Лизунов В.В Окислители в технологии водообработки. - Киев: Наук. думка. - 1979. -174с.

169. Р. А. Гайфуллин, V. Н. Преображенская, А. А. Гайфуллин, Х. Э. Харлампида Регенеративные методы в процессе очистки сточных вод // Вестник Казанского Технологического Университета. - С. 59-65. - 2008.
170. В.С. Смирнова, С.А. Худорожкова, О.И. Ручкина Очистка высококонцентрированных сточных вод промышленных предприятий от фенолов // Вестник ПНИПУ. - 2017. - Т. 8. - № 2. - С. 52-63.
171. Qinhong Ji a, Salma Tabassum, Sufia Hena, Claudia G. Silva, Guangxin Yu A review on the coal gasification wastewater treatment technologies: past. - present and future outlook // Journal of Cleaner Production. - 2016. - V. 126. - P. 38-55.
172. Ronald L. Droste, Ronald L. Gehr Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment. - New Jersey: Wiley. - 2018. – 937p.
173. Арабике Д.С., Олафадехан О.А, Моделирование процесса адсорбции фенолов в неподвижном слое гранул активированного угля // Теоретические основы химической технологии. - 2008. - Т. 42. - № 3. - С. 269-275.
174. Rushdi I. Yousef, Bassam El-Eswed, Ala'a H. Al-Muhtase Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies // Chemical Engineering Journal. - 2011. - V. 171. - p. 1143 –1149.
175. Brando Okolo, Colin Park, and Mark A. Keane Interaction of Phenol and Chlorophenols with Activated Carbon and Synthetic Zeolites in Aqueous Media // Journal of Colloid and Interface Science. - 2000. - V. 226. - p. 308–317.
176. Yanhui Li, Qiuju Du, Tonghao Liu et all., Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto graphene // Materials Research Bulletin. - 2012. - V. 47. - p. 1898–1904.

177. П. Н. Колотилов, К. Е. Полунин, И. А. Полунина, А. В. Ларин Влияние соотношения компонентов бинарного органического растворителя на сорбцию фенолов кремнеземом // Коллоидный журнал. - 2010. Т. 72. - № 4. - С. 494–498.
178. Ana Romo, Francisco Javier Peñas, Josef Ramorn Isasi et all. Extraction of phenols from aqueous solutions by b-cyclodextrin polymers. Comparison of sorptive capacities with other sorbents // Reactive & Functional Polymers. - 2008. - V. 68. - p. 406–413.
179. Douglas C. Greminger, Gary P. Burns, Scott Lynn, Donald N. Hanson, and C. Judson King Solvent Extraction of Phenols from Water // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. - 1982. - V. 21. - P. 51-54.
180. Chufen Yang, Yu Qian, Lijuan Zhang, Jianzhong Feng, Solvent extraction process development and on-site trial-plant for phenol removal from industrial coal-gasification wastewater // Chemical Engineering Journa. - 2006 - V. 117. - p. 179–185.
181. Yunchang Fan, Yun Li, Xing Dong, Guitao Hu, Shaofeng Hua, Juan Miao, and Dongdong Zhou Extraction of Phenols from Water with Functionalized Ionic Liquids. // Ind. Eng. Chem. Res. - 2014. - V. 53. - p. 20024–20031.
182. Vladimir M. Egorov, Svetlana V. Smirnova, Igor V. Pletnev Highly efficient extraction of phenols and aromatic amines into novel ionic liquids incorporating quaternary ammonium cation // Separation and Purification Technology. - 2008. - V. 63. - p. 710–715.
183. О. Б. Рудаков, Е. А. Хорохордина, М. А. Преображенский, Л. В. Рудакова, Низкотемпературная жидкостно-жидкостная экстракция фенолов из водных растворов гидрофильными смесями экстрагентов // Журнал физической химии. - 2016. - Т. 90. - № 8. - С. 1257–1260.
184. В. П. Архипов, Р. В. Архипов, З. Ш. Идиятуллин Эффективность и кинетика экстракции фенола из водных растворов с помощью

- неионогенных пав // Физическая химия растворов. - Т. 92. - № 8. - С. 1241–1245. - 2018.
185. Laura G. Cordova Villega, Neda Mashhadi, Miao Chen et all. A Short Review of Techniques for Phenol Removal from Wastewater // Curr Pollution Rep. - 2016. - V. 2. - p. 157–167.
186. Yi Jiang, Xiuping Zhu, Hongna Li, Jinren N Effect of nitro substituent on electrochemical oxidation of phenols at boron-doped diamond anodes // Chemosphere. - 2010. - V. 78. - p. 1093–1099.
187. Carlos A. Martınez-Huitle and Sergio Ferro Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. - Chem. Soc. Rev. - 2006. - V. 35. - p. 1324–1340.
188. M.A. Rodrigo, P. Canˆızares, A. Sarnchez-Carretero, C. Sarez Use of conductive-diamond electrochemical oxidation for wastewater treatment // Catalysis Today. - 2010. - V. 151. - p. 173–177.
189. Г.В. Корниенко и др. Электрохимическое окисление фенола на оксидно-рутениеиво-титановом аноде с добавлением активных форм кислорода, in situ генерированных из молекулярного кислорода, пероксида водорода и воды // Journal of Siberian Federal University Chemistry. - 2004. - Т. 7. - С. 200-208.
190. Peipei Jin, Ru Chang, Deqi Liu, Kang Zhao, Luxin Zhang, Yongjian Ouyang Phenol degradation in an electrochemical system with TiO₂ / activated carbon fiber as electrode // Journal of Environmental Chemical Engineering. - 2014. - V. 2. - p. 1040–1047.
191. А. В. Москвичева, М. В. Пухов, Е. В. Москвичева, Э. П. Доскина, Д. О. Игнаткина, А. Ю. Трегубов Практические аспекты электрохимической очистки фенолсодержащих сточных вод // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. - 2018. - № 51. - С. 150-159.

192. Nannan Wang, Tong Zheng, Guangshan Zhang, Peng Wang A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment // Journal of Environmental Chemical Engineering. - 2016. - V. 4. - p. 762–787.
193. Min Cheng, Guangming Zeng, Danlian Huang, Cui Lai, Piao Xu, Chen Zhang, Yang Liu Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review // Chemical Engineering Journal. - 2016. - V. 284. - p. 582–598.
194. Oxana P. Taran, Artemiy B. Ayusheev, Olga L. Ogorodnikova, Igor P. Prosvirin, Lyubov A. Isupova, Valentin N. Parmon Perovskite-like catalysts LaBO_3 (B = Cu. - Fe. - Mn. - Co. - Ni) for wet // Applied Catalysis B: Environmental. - 2016. - V. 180. - p. 86–93.
195. Alok D. Bokare, Wonyong Choi, Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes // Journal of Hazardous Materials. - 2014. - V. 275. - p. 121–135.
196. Marco Minella, Giulia Marchetti, Elisa De Laurentiis et all. Photo-Fenton oxidation of phenol with magnetite as iron source // Applied Catalysis B: Environmental. - 2014. - V. 155. - p. 102–109.
197. Lian Yu, Jiandong Chen, Zhen Liang, Weicheng Xu, Limin Chen, Daiqi Ye Degradation of phenol using Fe_3O_4 -GO nanocomposite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst // Separation and Purification Technology. - 2016. - V. 171. - p. 80–87.
198. Dilek Gümüs, Feryal Akbal Comparison of Fenton and electro-Fenton processes for oxidation of phenol // Process Safety and Environmental Protection. - 2016. - V. 103. - p. 252–258.
199. F. J. Millero, R. L. Johnson, C. A. Vega, V. K. Sharma, and S. Sotolongo Effect of Ionic Interactions on the Rates of Reduction of Cu(II) with H_2O : in Aqueous Solutions // Journal of Solution Chemistry. - 1992. - V. 21. - № 12. - P. 1271-1287.

200. Jessica I. Nieto-Juarez, Katarzyna Pierzchła, Andrzej Sienkiewicz, Inactivation of MS2 coliphage in Fenton and Fenton-like systems: role of transition metals. - hydrogen peroxide and sunlight // *Environ. Sci. Technol.* - 2010. - V. 44. - p. 3351–3356.
201. Daniela A. Nichela et al. Nitrobenzene degradation in Fenton-like systems using Cu(II) as catalyst. Comparison between Cu(II)- and Fe(III)-based systems // *Chemical Engineering Journal*. - 2013. - V. 228. - p. 1148–1157.
202. Alok D. Bokare and Wonyong Choi Chromate-Induced Activation of Hydrogen Peroxide for Oxidative Degradation of Aqueous Organic Pollutants // *Environ. Sci. Technol.* - 2010. - V. 44. - p. 7232–7237.
203. Rachel Codd, Carolyn T. Dillon, Aviva Levina, Peter A. Lay Studies on the genotoxicity of chromium: from the test tube to the cell // *Coordination Chemistry Reviews*. - 2001. - V. 217. - P. 537-582.
204. Т. В. Конькова, И. П. Просвирин, М. Б. Алехина, С. А. Скорникова Кобальтсодержащие катализаторы на основе Al_2O_3 для окислительной деструкции органических красителей в водной фазе // *Кинетика и катализ*. - 2015. - Т. 56. - № 2. - С. 207–213.
205. Т.В. Конькова, М.Б. Алехина, В.Ф. Садыков, М.А. Никифорова, А.И. Михайличенко, Е.Ю. Либерман Гетерогенные катализаторы Фентона для очистки сточных вод от органических красителей // *Химия и Химическая технология*. - 2012. - Т. 55. - № 11. - С. 85-88.
206. Markku Kuosa, Juha Kallas, Antti Häkkinen Ozonation of p-nitrophenol at different pH values of water and the influence of radicals at acidic conditions // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. - 2015. - V. 3. - № 1. - P. 325-332.
207. В.И. Гриневич, А.А. Гуцин, Н.А. Пластинина Деструкция фенола и синтетических поверхностно-активных веществ под действием озона //

- Известия высших учебных заведений. серия: химия и химическая технология. - 2008. - Т. 51. - № 6. - С. 86-90.
208. В. П. Ущенко. Ю. В. Попов. Н. В. Воронович. Э. Ю. Узаков. С. В. Павлова. Озонирование как способ очистки сточных вод от ароматических соединений. // Известия ВОЛГГТУ. - 2008. - Т. 39. - № 1. - С. 79-81.
209. Аминова А.Ф., Ягафарова Г.Г., Маскова А.Р., Закиров Т.Н., Мазитова А.К., Очистка фенолсодержащих сточных вод. // Башкирский химический журнал . - 2018. - Т. 25. - № 1. - С. 102-105.
210. Л.Н. Скворцова. Л.Н. Чухломина. Н.А. Гормакова. М.С. Козубец . Оценка возможности очистки воды от фенольных соединений в условиях каталитического озонирования и УФ излучения с применением композиций В-N-Fe И Si-N-Fe. // Вестник Томского государственного университета. - 2013. - № 370. - С. 190–193.
211. Mohammad Mehrjouei, Siegfried Muller, Detlev Muller A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and waste-water // Chemical Engineering Journal. - 2015. - V. 263. - P. 209-219.
212. В.И. Гриневич. А.А. Гущин. Н.А. Пластинина. Деструкция фенола и синтетических поверхностно-активных веществ, растворенных в воде, при электрохимическом воздействии совместно с озонированием. // Известия высших учебных заведений. серия: химия и химическая технология - 2009. - Т. 52. - № 2. - С. 130-134.
213. ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. ВРЕДНЫЕ ВЕЩЕСТВА. Классификация и общие требования безопасности. - 1976.
214. Shohreh Mohammadi et al Phenol removal from industrial wastewaters: a short review // Desalination and Water Treatment. - 2014. - P. 1-20.

215. Khazaali F, Kargari A, Rokhsaran M. Application of low-pressure reverse osmosis for effective recovery of bisphenol A from aqueous wastes // *Desalination and Water Treatment*. - 2015. - V. 52. - № 42. - p. 7543–7551.
216. Pezhman Kazemi, Mohammad Peydayesh, Alireza Bandegi, Toraj Mohammad, Omid Bakhtiar Stability and extraction study of phenolic wastewater treatment by supported liquid membrane using tributyl phosphate and sesame oil as liquid membrane // *Chemical Engineering Research and Design*. . - 2014. - V. 92. - № 2. - P. 375-383
217. George Skouteris, Devendra Saroj, Paraschos Melidis, Faisal I. Hai, Sabèha Ouki The effect of activated carbon addition on membrane bioreactor processes for wastewater treatment and reclamation – A critical review. - *Bioresource Technology*. - 2015. - V. 185. - p. 399–410.
218. Long-Fei Ren, Rui Chen, Xiaofan Zhang, Jiahui Shao, Yiliang He, Phenol biodegradation and microbial community dynamics in extractive membrane bioreactor (EMBR) for phenol-laden saline wastewater // *Bioresource Technology*. - 2017. - V. 244. - № 1. - P. 1121-1128.
219. M. T. Amin, A. A. Alazba, and U. Manzoor A Review of Removal of Pollutants from Water/Wastewater Using Different Types of Nanomaterials // *Advances in Materials Science and Engineering*. - 2014. - V. 2014. - P. 1-25.
220. Wenhai Luo, Hop V. Phan, Ming Xie, Faisal I. Hai, William E. Price, Menachem Elimelech, Long D. Nghiem Osmotic versus conventional membrane bioreactors integrated with reverse osmosis for water reuse: Biological stability. - membrane fouling. - and contaminant removal // *Water Research*. - 2017. - V. 109. - P. 122-134.
221. Yee Kang Ong, Gui Min Shi, Ngoc Lieu Le, Yu Pan Tang et al. Recent Membrane Development for Pervaporation Processes // *Progress in Polymer Science*. - 2016. - V. 57. - P. 1-31.

222. Mohammad Mahdi A. Shirazi, Ali Kargari, A Review on Applications of Membrane Distillation (MD) Process for Wastewater Treatment // Journal of Membrane Science and Research. - 2015. - V. 1. - № 3. - P. 101-112.
223. А.В. Коростелёва. С.В. Тюрденева. Способы очистки сточных вод от фенолов. XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего // Плюс. - 2013. - Т. 2. - № 9. - С. 164-169.
224. Абдулагатов Ильмутдин М. и др., Микроводоросли и их технологические применения в энергетике и защите окружающей среды. // Юг России: экология, развитие. - 2018- Т. 13. - № 1. - С. 166-183.
225. Muftah H. El-Naas, Manal Abu Alhajja, Sulaiman Al-Zuhair Evaluation of a three-step process for the treatment of petroleum refinery wastewater//Journal of Environmental Chemical Engineering.- 2014. - V. 2. - № 1. - P. 56-62.
226. L.A. Ioannou, G. Li Puma , D. Fatta-Kassinos Treatment of winery wastewater by physicochemical, biological and advanced processes: A review // Journal of Hazardous Materials. - 2015. - V. 286. - P. 343-368.
227. J.A. Ortega Méndez , J.A. Herrera Melián and et al. Detoxification of waters contaminated with phenol, formaldehyde and phenol–formaldehyde mixtures using a combination of biological treatments and advanced oxidation techniques // Applied Catalysis B: Environmental. - 2015. - V. 163. - P. 63-73.
228. Gabriel Timm Müller, Alexandre Giacobbo and et al. The effect of sanitary landfill leachate aging on the biological treatment and assessment of photoelectrooxidation as a pre-treatment process // Waste Management. - 2015. - V. 36. - P. 177-183.
229. Ganzenko, O., Huguenot, D., van Hullebusch, E.D. et al., Electrochemical advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment: a review of the combined approaches // Environmental Science and Pollution Research. - 2014. - V. 21. - № 14. - p. 8493–8524.

230. Е. Н. Савинов Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха // Соросовский образовательный журнал. - 2000. - Т. 6. - № 11. - С. 52-56.
231. Marissa Choquette-Labbé, Wudneh A. Shewa, Jerald A. Lalman, Photocatalytic Degradation of Phenol and Phenol Derivatives Using a Nano-TiO₂ Catalyst: Integrating Quantitative and Qualitative Factors Using Response Surface Methodology // Water - 2014. - V. 6. - № 6. - P. 1785-1806.
232. M. Abdullah, S.K. Kamarudin Titanium dioxide nanotubes (TNT) in energy and environmental applications: An overview // Renewable and Sustainable Energy Reviews. - 2017. - № 76. - P. 212-225.
233. Luka Suhadolnik, Andrej Pohar, Blaž Likozar, Miran Čeh Mechanism and kinetics of phenol photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation in a TiO₂-nanotube fixed-bed microreactor // Chemical Engineering Journal. - 2016. - V. 303. - P. 292-301.
234. Денисенко А.В., Морозов А.Н., Михайличенко А.И., Пленочный фотокатализатор на основе нанотрубок TiO₂ для процессов очистки воздушной среды. // VI всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи. 2016. - С. 206-207.
235. Yunhan Ling, Yuqing Zhuo, Liang Huang, Duolu Mao Using Ag-embedded TiO₂ nanotubes array as recyclable SERS substrate // Applied Surface Science. - 2016. - V. 388. - P. 169 - 173.
236. A. Datcu, L. Dutaa A. Pérez del Pino, C. Logofatu, C. Luculescu, A. Duta, D. Perniud and E. György One-step preparation of nitrogen doped titanium oxide/Au/reduced graphene oxide composite thin films for photocatalytic applications // RSC Adv. - 2015. - V. 5. - № 61. - P. 49771-49779
237. Xinning Luan, Ying Wang Preparation and photocatalytic activity of Ag/bamboo-type TiO₂ nanotube composite electrodes for methylene blue degradation // Materials Science in Semiconductor Processing. - 2014. - V. 25. - P. 43-51.

238. Pengtao Sheng, Weili Li, Pengwei Du, Kesheng Cao, Qingyun Cai Multi-functional CuO nanowire/TiO₂ nanotube arrays photoelectrode synthesis, characterization, photocatalysis and SERS applications // *Talanta*. - 2016. - P. 537-546.
239. Xiaohui Feng, Haijuan Guo and et al. High performance, recoverable Fe₃O₄-ZnO nanoparticles for enhanced photocatalytic degradation of phenol // *Chemical Engineering Journal*. - 2014. - V. 244. - P. 327-334.
240. Hui Zhang, Liang-Hong Guo, Dabin Wang, Lixia Zhao, and Bin Wan, Light-induced Efficient Molecular Oxygen Activation on Cu(II) Grafted TiO₂/graphene Photocatalyst for Phenol Degradation // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. - 2015. - V. 7. - № 3. - p. 1816–1823.
241. Ли На. А. В. Воронцов. Цзин Лицян. Физико-химические свойства и фотокаталитическая активность H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂. // *Кинетика и катализ* - 2015. - Т. 56. - № 3. - С. 310–317.
242. Jingsheng Cai, Jianying Huang, Yuekun Lai, 3D Au-decorated Bi₂MoO₆ nanosheet/TiO₂ nanotube arrays heterostructure with enhanced UV and visible-light photocatalytic activity for organic pollutants // *Journal of Materials Chemistry A*. - 2017. - V. 5. - P. 16412-16421 .
243. Paweł Mazierski, Michał Nischk, Marta Gołkowska, Wojciech Lisowski et al. Photocatalytic activity of nitrogen doped TiO₂ nanotubes prepared by anodic oxidation: The effect of applied voltage, anodization time and amount of nitrogen dopant // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2016. - № 196. - p. 77–88.
244. Ф. Ф. Оруджев, З. М. Алиев, Ф. Г. Гасанова, А. Б. Исаев, Н. С. Шабанов Фотоэлектрокаталитическое окисление фенола на массиве нанотрубок TiO₂ при повышенных давлениях кислорода // *Электрохимия*. - 2015. - Т. 51. - № 12. - С. 1247–1253.

245. Shirley D.A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold // *Phys. Rev.* - 1972. - V. 5. - p. 4709.
246. Sherwood M.A. in: Briggs D., Seah M.P., *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron ASpectroscopy*. Chichester: Wiley. - 1983.
247. Scofield H. Hartree, Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV // *J. Electron SPectrosc. Relat. Phenom.* - 1976. - V. 8. - p. 129.
248. ГОСТ Р 51309-99 Вода питьевая. Определения содержания элементов методами атомной спектрометрии. - 1999.
249. Вайсбергер А., Проскауэр Э. *Органические растворители. Физические свойства и методы очистки*. - Москва: Издательство Иностранной Литературы. - 1958. – 520 с.
250. Райхардт К. *Растворители и эффекты среды в органической химии*. - Москва: Мир. - 1994. – 678с.
251. Потехин А.А. *Свойства органических соединений. Справочник под редакцией А.А. Потехина*. - Ленинград: Химия. - 1984. – 520 с.
252. Морозов А.Н. - Синтез и каталитические свойства наноструктурированных покрытий диоксида титана. - Москва: Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. - 2014.
253. Сайкова С.В., Воробьев С.А., Михлин Ю.Л., Влияние реакционных условий на процесс образования наночастиц меди при восстановлении ионов меди (II) водными растворами боргидрида натрия. // *Журнал сибирского федерального университета. серия: химия*. - 2012. - Т. 5. - № 1. - С. 61-72.
254. В. А. Александров. Г. Ю. Остаева. А. И. Паписова. И. М. Паписов. В. М. Приходько. Д. С. Фатюхин. Синтез медь- полимерного нанокомпозита на поверхности стали. // *Доклады академии наук*- 2015. - Т. 463. - № 5. - С. 552–555.

255. Chang-Chieh Huang, Shang-Lien Lo, Hsing-Lung Lien Zero-valent copper nanoparticles for effective dechlorination of dichloromethane using sodium borohydride as a reductant // *Chemical Engineering Journal*. - 2012. - V. 203. - P. 95-100.
256. В. С. Горшков. Л. Н. Полянский. Т. А. Кравченко. Электровосстановление кислорода на нанокompозитах металл (Ag, Cu) – ионообменник в диффузионном режиме. // *Журнал физической химии*. - 2014. - Т. 88. - № 2. - С. 317-325
257. K.M.Rajesh, B.Ajitha, Y.Ashok Kumar Reddy, Y.Suneetha, P.Sreedhara Reddy Synthesis of copper nanoparticles and role of pH on particle size control // *Materialstoday: Proceedengs*. - 2016. - V. 3. - № 6. - P. 1985-1991.
258. А. В. Фетисов. М. В. Кузнецов. Анализ электронных состояний оксидного слоя на поверхности ультрадисперсной меди методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. // *Журнал прикладной спектроскопии*. - 2009. - Т. 76. - № 4. - С. 552-556.
259. Alexander V. Naumkin, Anna Kraut-Vass, Stephen W. Gaarenstroom, and Cedric J. Powell, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Distributed by the Measurement Services Division of the National Institute of Standards and Technology (NIST) Material Measurement Laboratory (MML). NIST is an agency of the U.S. Department of Commerce, 15 Сентябрь 2012. [В Интернете]. Available: <https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>. [Дата обращения: 15 Ноябрь 2018].
260. Qiang Wu, Xijun Hu , Po Lock Yue , Xiu Song Zhao , Gao Qing Lu , Copper/MCM-41 as catalyst for the wet oxidation of phenol // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2001. - V. 32. - P. 151-156
261. Xijun Hu , Frank L.Y. Lam, Lok M. Cheung, Ka F. Chan, Xiu S. Zhao, Gao Q. Lu Copper/MCM-41 as catalyst for photochemically enhanced oxidation of phenol by hydrogen peroxide // *Catalysis Today*. - 2001. - V. 68. - P. 129-133.

262. Ф. Г. Гасанова, Ф. Ф. Оруджев, З. М. Алиев, А. Б. Исаев Влияние давления кислорода на фотохимическое окисление фенола // Журнал физической химии. - 2012. - Т.8. - №3. – С.569-571
263. Xiaoyue Ma, Zhirong Sun, Xiang Hu Synthesis of tin and molybdenum co-doped TiO₂ nanotube arrays for the photoelectrocatalytic oxidation of phenol in aqueous solution // Materials Science in Semiconductor Processing. - 2018. - V.85. – P.150-159
264. Tyler Scott, Huilei Zhao, Wei Deng, Xuhui Feng, Ying L Photocatalytic degradation of phenol in water under simulated sunlight by an ultrathin MgO coated Ag/TiO₂ nanocomposite // Chemosphere.- 2019.- V.216.-P.1-8
265. Vahid Moradi, Faysal Ahmed , Martin B.G. Jun et al. Acid-treated Fe-doped TiO₂ as a high performance photocatalyst used for degradation of phenol under visible light irradiation // Journal of Environmental Sciences.- 2019.-V.83.- P.183-194
266. Xinyue Wang, Yingnan Sun, Lu Yang et al. Novel photocatalytic system Fe-complex/TiO₂ for efficient degradation of phenol and norfloxacin in water // Science of the Total Environment.-2019.-V.656.-P.1010-1020
267. Juan Matos, José Ocares-Riquelme, Po S. Poon et al. C-doped anatase TiO₂: Adsorption kinetics and photocatalytic degradation of methylene blue and phenol, and correlations with DFT estimations // Journal of Colloid and Interface Science.- 2019.-V.547.-P.14-29
268. Farzaneh Hosseini, Alibakhsh Kasaeian , Fathollah Pourfayaz Novel ZnO-Ag/MWCNT nanocomposite for the photocatalytic degradation of phenol // Materials Science in Semiconductor Processing.-2018.-V.83.-175-185
269. Ladan Abdolvahabpour Nobijari, Michael Schwarze1, and Minoo Tasbihi Photocatalytic Degradation of Phenol Using Photodeposited Pt Nanoparticles on Titania // Journal of Nanoscience and Nanotechnology.-2020.-V.20.- P.1056-1065

270. Muhammad Zulfiqar, Suriati Sufian, Nurul Ekmi Rabat, Nurlidia Mansor Photocatalytic degradation and adsorption of phenol by solvent controlled TiO₂ nanosheets assisted with H₂O₂ and FeCl₃: Kinetic, isotherm and thermodynamic analysis // Journal of Molecular Liquids.-2020.-V.308.-P.1-15
271. M.I. Carreño-Lizcano, Andrés F. Gualdrón-Reyesa, V. Rodríguez-González et al. Photoelectrocatalytic phenol oxidation employing nitrogen doped TiO₂-rGO films as photoanodes // Catalysis Today.-2020.-V.340.-P.96-103
272. Vorgelegt von Alexei Tighineanu, zur Erlangung des Grades DOKTOR-INGENIEUR , Electrical conductivity of TiO₂ nanotubes/ Elektronische Leitfähigkeit von TiO₂ Nanoröhren, Nurnberg: Universitdt Erlangen-Nurnberg, 2014.
273. И.В. Бакланова. В.Н. Красильников. В.П. Жуков. Л.А. Переляева. И.Р. Шейн. Квантово-химические расчеты оптических характеристик и фотокаталитическая активность допированного железом диоксида титана. // Фазовые переходы. межфазные границы и наноматериалы - 2014. - № 3. - С. 40-44.
274. М.А. Пугачевский, УФ-спектр поглощения наночастиц диоксида титана, аблированных лазерным излучением // Письма в ЖТФ. - 2012. - Т. 38. - № 24. - С. 53-59.
275. Kewei Li, Haiying Wang, Chunxu Pan, Jianhong Wei, Rui Xiong and Jing Shi Enhanced Photoactivity of Fe⁺ N Codoped Anatase-Rutile TiO₂ Nanowire Film under Visible Light Irradiation // International Journal of Photoenergy. - 2012. - V. 2012. - P. 1-8.