

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химии твердого тела Уральского отделения  
Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН)

На правах рукописи

Ульянова Екатерина Сергеевна

**СТРУКТУРНЫЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ФОТОАКТИВНЫХ КОМПОЗИТОВ НА  
ОСНОВЕ АНАТАЗ/БРУКИТНОЙ МАТРИЦЫ**

1.4.4. - Физическая химия  
(химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата

Научный руководитель:  
д. х. н. Шалаева Елизавета Викторовна

Екатеринбург-2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Список используемых сокращений и обозначений .....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	13
1.1 Структурные и спектроскопические свойства полиморфов диоксида титана в объемном и нанокристаллическом состоянии .....	13
1.2 Электронная структура полиморфов диоксида титана .....	16
1.3 Фотокаталитические свойства диоксида титана .....	17
1.4 Фотоэлектрохимические свойства полиморфов диоксида титана .....	18
1.5 Скорость рекомбинации и время жизни носителей заряда полиморфов TiO <sub>2</sub> . Фотолюминесцентные свойства полиморфов .....	19
1.6 Гетероструктуры на основе полиморфов TiO <sub>2</sub> – путь снижения скорости рекомбинации фотогенерированных носителей .....	22
1.7 Методы синтеза двухфазных (анатаз/брукит) нанокристаллических фотоактивных материалов. Структурно-фазовые превращения TiO <sub>2</sub> матрицы и механизмы образования гетероструктур анатаз/брукит .....	26
1.8 Двухфазные и трехфазные композиты полиморфов диоксида титана и узкощелевого полупроводника CdS: гетеропереходы, фотокаталитические и фотоэлектрохимические свойства, влияние CdS на фазовые превращения в TiO <sub>2</sub> .....	28
1.9 Трехфазные композиты анатаз/брукитной матрицы титана и узкощелевого углерод- содержащего полупроводника: гетеропереходы, фотокаталитические и фотоэлектрохимические свойства, влияние углерода на фазовые превращения в TiO <sub>2</sub> .....	32
ГЛАВА 2. СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	35
2.1 Методы синтеза образцов .....	35
2.1.1 Синтез чистого диоксида титана золь-гель методом.....	35
2.1.2 Получение композитов CdS/TiO <sub>2</sub> .....	36
2.1.3 Синтез композита TiO <sub>2</sub> /C.....	36
2.2 Методы исследования .....	37
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ.....	45
3.1 Структурные, спектроскопические, люминесцентные и фотоэлектрохимические свойства порошка TiO <sub>2</sub> , синтезированного золь-гель методом.....	45
3.1.1 Образование анатаз/брукитной матрицы в золь-гель образцах TiO <sub>2</sub> : влияние времени старения геля и температуры отжига .....	45
3.1.2 КР-микроспектроскопия золь-гель образцов с анатаз/брукитной матрицей.....	50

3.1.3 Фотолюминесцентные свойства с анатаз/брукитной матрицей .....	53
3.1.4 Фотоэлектрохимические свойства и IPCE-спектроскопия $\text{TiO}_2$ с анатаз/брукитной матрицей .....	59
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3.1 .....	61
3.2 Структурно-спектроскопические и люминесцентные свойства композитов $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ .....	62
3.2.1 Образование анатаз/брукитной матрицы в золь-гель композитах $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ : влияние времени старения геля .....	62
3.2.2 Иммобилизация коллоидных частиц $\text{CdS}$ в матрицу $\text{TiO}_2$ : рентгеновская порошковая дифракция, HRTEM и КР-спектроскопическое исследование .....	64
3.2.3 Локальное окружение наночастиц $\text{CdS}$ , иммобилизованных в анатаз/брукит/аморфную матрицу: влияние времени старения .....	69
3.2.4 Локальное окружение наночастиц $\text{CdS}$ и стабильность частиц $\text{CdS}$ @ $\text{TiO}_2$ с различными полиморфами $\text{TiO}_2$ .....	73
3.2.5 Фотолюминесцентные свойства композитов $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ .....	75
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3.2 .....	78
3.3 Структурно-спектроскопические, фотолюминесцентные и электрохимические свойства композитов $\text{TiO}_2/\text{C}$ , полученных воздушным термолизом гликолята титана .....	79
3.3.1 Образование анатаз/брукитной матрицы в микросферических композитах $\text{TiO}_2/\text{C}$ , полученных термолизом. Влияние содержания углеродной компоненты на фазовый состав .....	79
3.3.1.1. Термолиз на воздухе при температурах 300 °С, 350 °С, 400 °С и гелиевой атмосфере при 350 °С .....	79
3.3.1.2 Термические отжиги продуктов низко-температурного воздушного термолиза (300 °С, 350 °С). Стабильность анатаз/брукитной матрицы .....	87
3.3.1.3 Воздушный термолиз при 380 °С (1 час). Композиты $\text{TiO}_2/\text{C}$ с высокой степенью кристалличности и высоким содержанием свободного углерода .....	92
3.3.2 Спектры диффузного отражения композитов $\text{TiO}_2/\text{C}$ , полученных низкотемпературным термолизом .....	101
3.3.3 Фотоэлектрохимические и фотолюминесцентные свойства композитов $\text{TiO}_2/\text{C}$ .....	104
3.3.4 Оценка тока обмена для реакции фотолиза воды в присутствии композита $\text{TiO}_2/\text{C}$ .....	110
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3.3 .....	114
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	116
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	118

**Список используемых сокращений и обозначений**

КР	метод комбинационного рассеяния
HRTEM	ПЭМ высокого разрешения (просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения)
БИК	ближняя инфракрасная область
IPCE	эффективность преобразования падающего фотона в ток (incident-photon-to-current-efficiency)
ВЗ	валентная зона
ЗП	зона проводимости
$E_g$	энергия запрещенной зоны
БЭТ	метод определения удельной поверхности (метод Брунауэра-Эммета-Тейлора)
XRD	рентгенофазовый анализ
ОКР	область когерентного рассеяния
ФЛ	фотолюминесценция
УФ	ультрафиолет
$E_{ex}$	энергия возбуждения
FWHM	полная ширина на уровне половины высоты
ТГ-ДТА	термогравиметрический и дифференциально термический анализ
FFT	быстрое преобразование Фурье (fast Fourier transform)
ОСР	потенциал разомкнутой цепи

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования.**

Последние полвека повышенное внимание исследователей привлечено к широкозонному полупроводнику диоксиду титана ( $\text{TiO}_2$ ), как перспективному фотокатализатору, позволяющему улучшить технологический процесс очистки воды от органических загрязнителей [1, 2]. Кроме того, водород, как источник топлива, может быть получен при фотоэлектрохимической реакции расщепления воды с диоксидом титана в качестве фотоанода [3, 4]. Практический и научный интерес к этим процессам связан с тем, что они направлены на решение глобальных экологических и энергосберегающих проблем.

Отсутствие токсичности, малая стоимость, высокая химическая стабильность, высокие значения удельной поверхности делают нанокристаллический  $\text{TiO}_2$  привлекательным материалом в качестве фотоактивного вещества. Однако, активность данного соединения с широкой запрещенной зоной ограничена ультрафиолетовой областью, и поглощение солнечного света составляет менее 5 %. Вторым недостатком  $\text{TiO}_2$  является быстрая рекомбинация, то есть низкая сепарация фотоиндуцированной пары электрон-дырка. Наличие данных проблем существенно сужает области применения диоксида титана, и их решением занимается большое число исследовательских групп в России и за рубежом.

Основная стратегия подавления рекомбинации фотогенерированных носителей – это их пространственное разделение. Одним из подходов к решению проблемы сепарации фотогенерированных носителей является создание композитов, обеспечивающих формирование полупроводниковых гетероструктур (гетеропереходов) II типа. Гетероструктура содержит контактирующие через интерфейс два полупроводника, и положение зоны проводимости и валентной зоны одного по электрохимической шкале выше, чем у второго, что способствует переносу электронов и дырок в противоположных направлениях [5, 6,]. Эффективность сепарации носителей зависит от структурного качества интерфейса в гетероструктуре. Разрабатывается несколько вариантов композитов на основе диоксида титана со свойствами гетероструктур II типа. Первый вариант, это композиты, содержащие два или более полиморфа диоксида титана, которые имеют различные позиции зоны проводимости и формируют межкристаллитные границы. Например, анатаз/рутил, брукит/анатаз или брукит/анатаз/рутил. Наиболее перспективными рассматриваются материалы с брукитной составляющей, благодаря наличию в фазе брукита глубоких дефектов ловушек, способствующих протеканию фотокаталитических реакций [7, 8, 9, 10, 11, 12]. Второй вариант, это композиты, содержащие какой-либо полиморф  $\text{TiO}_2$  и узкощелевой полупроводник с меньшей шириной запрещенной зоны и более высокой энергией дна зоны проводимости, чем  $\text{TiO}_2$  [6, 13, 14, 15]. В качестве

подобной узкощелевой компоненты композитов могут выступать, например, сульфиды, в том числе сульфид кадмия, или углеродные добавки. В этой группе фотоматериалов не только улучшается разделение фотогенерированных носителей, но и активность фотоматериала сдвигается в сторону видимой области спектра.

В последние годы сделан следующий шаг в разработке композитных фотоматериалов со свойствами гетероструктур II типа, это создание трехфазных композитов, содержащих до двух полиморфов  $\text{TiO}_2$  и узкощелевой полупроводник. Для этого используются, в основном, многоступенчатые, энергоемкие методы синтеза, включающие различные вариации и сочетания золь-гель и гидротермального методов. Для создания трехфазных композитов, содержащих анатаз/брукитную матрицу и добавки ( $\text{CdS}$  и углерод), есть необходимость развития одностадийных, менее энергоемких методик типа *in situ*, когда добавка (или источник добавки) вносится в процессе синтеза диоксида титана, что способствует формированию межфазных границ. С этой точки зрения наиболее перспективными для создания подобных трехфазных композитов с анатаз/брукитной матрицей являются золь-гель метод и низкотемпературный воздушный термолиз прекурсоров титана. В процессе синтеза этими методами протекает фазовое превращение аморфный  $\rightarrow$  нанокристаллический  $\text{TiO}_2$ , и есть вероятность реализации превращения аморфный  $\text{TiO}_2 \rightarrow$  анатаз/брукит. Работ по этой группе композитов с  $\text{CdS}$  и углеродной компонентой ограниченное количество. Есть единичные работы по синтезу прямым золь-гель методом фотоактивных композитов  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  с анатаз/брукитной матрицей, исследованных рентгенографически [16], а о создании композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$  с анатаз/брукитной матрицей методом низкотемпературного термолиза нет данных. Для композитов  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  и  $\text{TiO}_2/\text{C}$  при получении их одностадийными методами золь-гель и термолизом прекурсоров титана есть целый ряд нерешенных вопросов: 1. Возможно ли в продуктах синтеза превращение аморфный  $\text{TiO}_2 \rightarrow$  анатаз/брукит, и как влияет добавка ( $\text{CdS}$  и  $\text{C}$ ) на это превращение?. 2. Формируются ли в этих композитах гетероструктуры, и как влияет добавка на их формирование? 3. Влияние добавки на фотолюминесцентные и фотоэлектрохимические свойства.

**Целью работы является** разработка композитов  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  и  $\text{TiO}_2/\text{C}$  на основе анатаз/брукитной матрицы для фотокатализа и фотоэлектролиза.

В соответствии с целью работы поставлены следующие **задачи**:

1. Изучить структурно-фазовые превращения, особенности микро- и наноструктуры  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  с анатаз/брукитной матрицей, синтезированных золь-гель методом с низкотемпературным старением геля. Установить механизм образования гетероструктур в композитах  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ .

2. Определить влияние условий термолиза и углеродсодержащей компоненты на структурно-фазовые соотношения и характеристики гетероструктур в композитах  $\text{TiO}_2/\text{C}$ .

3. Установить корреляции структурных, фотолюминесцентных и фотоэлектрохимических свойств композитов  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{C}$  и  $\text{TiO}_2$ .

### **Научная новизна.**

1. Впервые показано, что золь-гель композиты  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  с содержанием наночастиц  $\text{CdS}$  не более 7–9% при низкотемпературном старении геля имеют структуру матрицы аморфное/анатаз/брукит и с ростом времени старения испытывают превращение из рентгено-аморфного в нанокристаллическое состояние, богатое брукитом. Кинетика превращения близка к кинетике в немодифицированном золь-гель  $\text{TiO}_2$ .

2. Установлено, что для композитов  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  фазовое превращение аморфное→брукит предпочтительно протекает около наночастиц  $\text{CdS}$  при кристаллизации стареющего аморфного геля в двухфазную структуру анатаз/брукит. Выявлен механизм, подтвержденный МД-расчетами, связанный с понижением термодинамической стабильности композитных наночастиц  $\text{TiO}_2@CdS$  в ряду аморфный  $\text{TiO}_2$ >брукит>анатаз.

3. Обнаружено, что продукт воздушного термолиза гликолята титана на низкотемпературных стадиях (300–400 °С) имеет композитную структуру  $\text{TiO}_2/\text{C}$  с матрицей аморфное/брукит/анатаз и с полимероподобной углеродной компонентой. Наибольшую долю брукита содержит продукт при температуре термолиза 350° С, для которой максимальны скорость и тепловой эффект термолиза.

4. РФА, HRTEM и КР-микроспектроскопией выявлено влияние свободного углерода на содержание брукита в  $\text{TiO}_2/\text{C}$  композитах. При повышении концентрации углерода (более 1.5–2 мас. %) превращение аморфное-брукит подавляется в большей степени, чем для анатаза. Предложен механизм повышенной стабильности пары брукит/углерод, связанный с высокой поверхностной энергией нанокристаллитов брукита.

5. HRTEM методом установлено формирование в богатой брукитом закристаллизованной матрице гетеропереходов с межкристаллитными границами, способствующих сепарации фотогенерированных носителей: 1) анатаз/брукит для золь-гель  $\text{TiO}_2$  порошков, 2)  $\text{CdS}$ /брукит/анатаз и  $\text{CdS}$ /брукит для золь-гель композитов  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ , 3) аморфный углерод/брукит/анатаз для композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$ .

6. Из гликолята титана термолизом на воздухе получен композит  $\text{TiO}_2/\text{C}$  с высокой, до 30%, эффективностью преобразования фотонов в ток фотоэлектрохимической ячейки (IPCE), двух-кратно превышающей эффективность коммерческого порошка P25 Degussa. Рост IPCE-

значений достигнут при повышении степени кристалличности и содержания брукита и коррелирует с падением рекомбинационной фотолюминесценции.

#### **Теоретическая и практическая значимость.**

1. Экспериментально установлен предпочтительный характер локального фазового превращения аморфное  $\rightarrow$  брукит в окрестности иммобилизованных частиц CdS и факт формирования гетероструктур, способствующих сепарации фотогенерированных носителей, CdS/брукит и CdS/брукит/анатаз в композите  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ , синтезированном золь-гель методом.

2. Установлен механизм формирования гетероструктур, связанный с понижением термодинамической стабильности композитных частиц  $\text{TiO}_2@\text{CdS}$  в ряду аморфный  $\text{TiO}_2 >$  брукит  $>$  анатаз.

3. Показано образование богатой брукитом нанокристаллической матрицы анатаз/брукит в композите  $\text{TiO}_2/\text{C}$ , синтезированном методом воздушного низкотемпературного термолиза гликолята титана и содержащем гетероструктуры углерод/брукит/анатаз.

4. Разработаны схемы синтеза методом низкотемпературного термолиза композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$  с анатаз/брукитной матрицей, демонстрирующих высокие значения эффективности преобразования фотонов в ток электрохимической ячейки (до 30%). Полученные значения двукратно превышают таковые для коммерческого порошка P25 Degussa и сопоставимы с эффективностью конверсии для допированных нанотрубок  $\text{TiO}_2$ , выращенных сложными синтетическими методиками.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты сравнительных структурно-спектроскопических исследований фазового состава и кинетики превращений в золь-гель образцах  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  с матрицей аморфное/анатаз/брукит в зависимости от времени низкотемпературного старения геля.

2. Данные HRTEM-анализа и термодинамическая модель локального окружения наночастиц CdS и локальных фазовых превращений в состаренных золь-гель композитах  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  с матрицей аморфное/анатаз/брукит.

3. Результаты структурно-спектроскопических и ТГ-ДТА исследований продуктов воздушного термолиза гликолята титана и температурные режимы образования композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$  с матрицей аморфное/брукит/анатаз. Схемы синтеза композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$ , богатых брукитом, с варьируемой степенью кристалличности.

4. Результаты РФА, HRTEM, КР-микроспектроскопии  $\text{TiO}_2/\text{C}$  композитов и механизм влияния повышенного содержания свободного углерода на предпочтительное подавление превращения аморфное  $\rightarrow$  брукит.

5. Данные HRTEM-анализа о формировании гетеропереходов с межкристаллитными границами в богатых брукитом кристаллических матрицах в немодифицированном золь-гель  $\text{TiO}_2$ , в композитах  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  и  $\text{TiO}_2/\text{C}$ . Корреляции роста степени кристалличности и образования гетероструктур с падением рекомбинационной фотолюминесценции.

6. Результаты измерений эффективности преобразования фотонов в ток фотоэлектрохимической ячейки (IPCE-спектры) для золь-гель  $\text{TiO}_2$  образцов и композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$ . Рост IPCE-значений от 1.5% до 30% с ростом степени кристалличности и содержания брукита в композитах  $\text{TiO}_2/\text{C}$ .

#### **Соответствие паспорту научной специальности**

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4 Физическая химия в пунктах 2, 7, 12 области исследований: 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов; 7. Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация; 12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

**Достоверность результатов.** Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведении работ, применении комплекса современных высокочувствительных структурных и спектроскопических методик исследования, воспроизводимостью результатов и согласием с результатами теоретических расчетов. О признании достоверности и информативности основных результатов научным сообществом свидетельствует их публикация в рецензируемых журналах высокого уровня.

#### **Личный вклад автора.**

Автором проведен синтез порошков  $\text{TiO}_2$  золь-гель методом и композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$  методом воздушного термолиза, для образцов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2/\text{C}$  выполнены исследования методом КР-спектроскопии, отработаны приемы регистрации фотолюминесцентных эффектов на КР-спектрах, проведены измерения фототока и расчет спектров эффективности конверсии фотонов в ток электрохимической ячейки (IPCE-спектров), а также измерения импеданс-спектров в электрохимической ячейке для фотолиза воды. Для всех образцов  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{C}$  автор

выполнил моделирование и анализ рентгенофазовых спектров с использованием PCW-пакета, КР-спектров в программе PeakFit, высокоразрешающих электронно-микроскопических изображений и картин электронной дифракции с использованием программ Digital Micrography и CARin.Crystallography 3.1. С участием автора были отработаны методики приготовления фотоанодов для изучения фотоактивности и измерения импеданс-спектров в оригинальной электрохимической трех-электродной ячейке фотолиза воды. Отдельные экспериментальные исследования и расчеты методом молекулярной динамики проведены соавторами опубликованных статей.

Постановка задач исследования, выбор методов исследования, обсуждение полученных результатов и подготовка статей по теме исследования осуществлялись совместно с научным руководителем.

### **Апробация работы**

Основные результаты докладывались на следующих конференциях:

1. XXVIII Российская молодёжная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», 25–27 апреля 2018, Екатеринбург.
2. «5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level”, 20–23 мая 2018, Москва.
3. X международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» Школа-конференция молодых ученых, 1-6 июля 2018, Суздаль.
4. XXIX Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященная 150-летию Периодической таблицы химических элементов, 23–26 апреля 2019, Екатеринбург.
5. VII Международная молодежная научная конференция, посвященная 100-летию Уральского федерального университета, 18–22 мая 2020, Екатеринбург.
6. VIII Международная молодежная научная конференция, 27–21 мая 2021, Екатеринбург.
7. 7-ой Урало-Сибирский семинар «Спектроскопия комбинационного рассеяния света», 23–25 августа 2021, Екатеринбург.
8. XI Международная молодежная научная конференция. Физика. Технологии. Иновации ФТИ – 2024. 20–25 мая 2024, Екатеринбург.
9. XIII Всероссийской конференции с международным участием «ХИМИЯ ТВЁРДОГО ТЕЛА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ – 2024», 16–20 сентября 2024, Санкт-Петербург.

## Публикации

По материалам диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых изданиях, и 11 работ в трудах научных конференций.

### Список публикаций в научных журналах:

1. Low-temperature sol-gel synthesis and photoactivity of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> with the anatase / brookite structure and an amorphous component / N.S. Kozhevnikova, E.S. Ul'yanova, E.V. Shalaeva et. al. // *Kinet. Catal.* – 2019. – V. 60. – № 3. – P. 325-336.

2. Local environment of CdS nanoparticles incorporated into anatase/brookite matrix via sol-gel route: HRTEM, Raman spectroscopy and MD simulation / E.S. Ulyanova, D.A. Zamyatin, A.M. Murzakaev et. al. // *Materials Today Communications.* – 2020. – V. 25. – P. 101465.

3. Visible light photo-luminescence in TiO<sub>2</sub>/CdS nanopowders synthesized by sol-gel route: effect of gel aging time / E.S. Ulyanova, D.A. Zamyatin, V.Y. Kolosov, E.V. Shalaeva. // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.* – 2020. – V. 11(4) – P. 480-487.

4. Novel testing procedure of area-specific exchange current density for photoactive powder: Application in PEC water splitting / E.S. Ulyanova, S.N. Shkerin, E.V. Shalaeva et. al. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2021. – V. 46. – P. 16888-16898.

5. Near-IR photoluminescence and structural properties of TiO<sub>2</sub> powders with nanocrystalline anatase/brookite matrix / E.S. Ulyanova, E.V. Shalaeva, Y.S. Ponosov et. al. // *Nanosystems: Physics. Chemistry, Mathematics.* – 2022. – V. 13 (4) – P. 445-455.

6. Structural, spectroscopic and improved photochemical properties of TiO<sub>2</sub>/C composites with anatase/brookite matrix, prepared by air-thermolysis of microspherical titanium glycolate / E.S. Ulyanova, E.V. Shalaeva, V.N. Krasil'nikov et. al. // *Materials Chemistry and Physics.* – 2024. – V. 323. – P. 129638.

### Структура и объем диссертации

Диссертационная работа изложена на 128 страницах, содержит 69 рисунков, 2 схемы, 10 таблиц. Работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы (137 наименований). Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки в Институте химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН) в рамках бюджетной тематики «Теоретические и экспериментальные основы разработки новых функциональных материалов и перспективных технологий (AAAA-A19-119031890025-9, 124020600024–5)» и при финансовой поддержке проекта РНФ 17-79-20165 (руководитель проекта А.С. Ворох) «Разработка фотоактивного многоспектрального материала на основе оксидов и квантовых точек сульфидов металлов для

задач катализа и электрогенерации в солнечных элементах третьего поколения» – раздел 3.2 «Структурно спектроскопические и люминесцентные свойства  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ ».

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю Е.В. Шалаевой за постоянное внимание к работе и ценные советы. Диссертант выражает признательность за синтез образцов  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  Н.С. Кожевниковой и образцов прекурсора гликолята титана В.Н. Красильникову и О.И. Гырдасовой. Автор благодарит Мурзакаева А.М. за проведение HRTEM-эксперимента, Замятина Д.А. за проведение КР-эксперимента на композитах  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ , Селянина И.О. и Зыкова Ф.М. за методическую помощь в проведении измерений спектральных зависимостей фототока электрохимической ячейки, а также Кошкину А.А. за помощь в приготовлении фотоанодов из фотоактивных порошков с использованием связки ПВДФ.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Диоксид титана является широкозонным полупроводником  $n$  – типа, который получил широкое распространение, как фотокатализатор при облучении ультрафиолетовым светом для разложения органических загрязнителей и фотоанод в реакции фотоэлектрохимического расщепления воды. В обзоре рассмотрены основные свойства полиморфов титана (анатаза, брукита, рутила), в том числе, в нанокристаллическом состоянии, важные для фотокаталитических и фотоэлектрохимических приложений. Особое внимание уделено одному из способов повышения эффективности сепарации фотогенерированных носителей и, следовательно, фотоактивных свойств материалов на основе диоксида титана – это формированию гетероструктур II рода на основе двух полиморфов (анатаза и брукита) и их композитов с узкощелевыми полупроводниками (CdS и углерод). Рассмотрены методы синтеза подобных материалов, данные о формировании в них гетероструктур, их фотокаталитические и фотоэлектрохимические свойства. Отмечена актуальность получения и исследования композитов  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  и  $\text{TiO}_2/\text{C}$  с анатаз/брукитной матрицей с помощью золь-гель метода и низкотемпературного термолиза.

### 1.1 Структурные и спектроскопические свойства полиморфов диоксида титана в объемном и нанокристаллическом состоянии

Диоксид титана является соединением, имеющим различные полиморфные модификации: анатаз, брукит, рутил,  $\text{TiO}_2$  (B),  $\text{TiO}_2$  (II),  $\text{TiO}_2$  (H) [17, 18, 19]. Наиболее изученными и востребованными для фотокаталитических и фотоэлектрохимических приложений являются первые три полиморфа. Брукит и фотоактивные материалы на основе брукита подробно исследуются в последнее десятилетие. Анатаз ( $I41/amd$ ) и рутил ( $P42/mnm$ ) кристаллизуются в тетрагональную сингонию, брукит ( $Pcab$ ) в ромбическую сингонию. Кристаллические структуры данных полиморфов, представленные сочлененными по вершинам и ребрам октаэдрами  $\text{TiO}_6$ , приведены на рисунке 1.1. Основные характеристики кристаллических решеток полиморфов даны в таблице 1.1 [18]. Рутил – это термодинамически устойчивая структурная модификация  $\text{TiO}_2$ . При нагревании свыше 400–450 °C метастабильные анатаз и брукит необратимо переходят в рутил.

Установлено, что стабильность основных полиморфов  $\text{TiO}_2$  зависит от размера кристаллитов, так анатаз обладает предпочтительной термодинамической стабильностью при размере кристаллитов до 10 нм, брукит в диапазоне 11–35 нм, а рутил более стабилен при размере кристаллитов выше 35 нм [20]. Причиной размерной зависимости для анатаза и брукита является более высокое значение поверхностной энергии для брукита по сравнению с

анатазом. Размерный эффект обнаружен рентгенографическим методом и для параметров решетки анатаза и рутила. Анализ данных показал, что для анатаза и рутила преимущественно имеет место рост объема элементарной ячейки с уменьшением размера кристаллита менее 10–12 нм, но предполагают зависимость размерного эффекта от способа получения нанопорошка  $\text{TiO}_2$  и от состояния поверхности (гидрогенизированной, гидроксидированной или нет) [21, 22]. Исследования размерного эффекта для нанокристаллитов брукита нам неизвестны.

Таблица 1.1 – Характеристики кристаллических решеток полиморфов  $\text{TiO}_2$  [18].

Параметры	Анализ	Рутил	Брукит
Кристаллическая структура	Тетрагональная	Тетрагональная	Ромбическая
Параметры элементарной решетки, нм	$a=0.3784, c=0.9515$	$a=0.4593, c=0.2958$	$a=0.9184, b=0.5447, c=0.5154$
Количество формульных единиц в ячейке	2	2	4
Пространственная группа	I41/amd	P42/mnm	Rcab

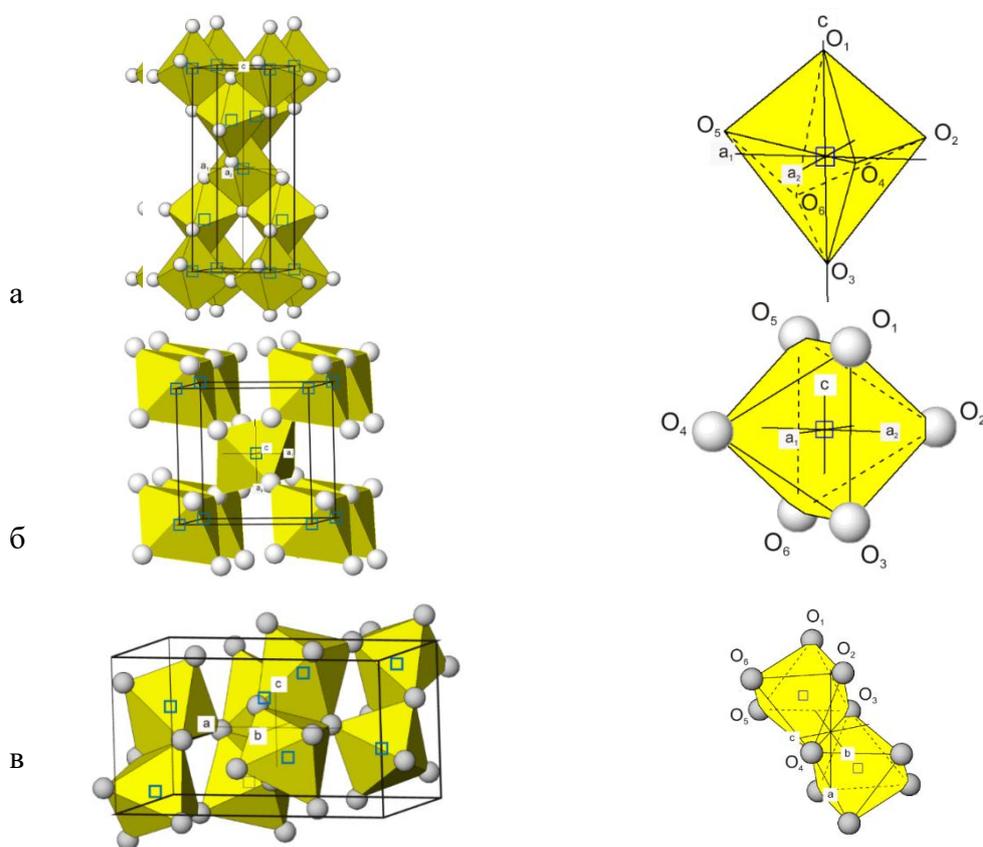


Рисунок 1.1 – Кристаллическая структура анатаза (а), рутила (б), брукита (в).

Спектроскопические свойства, в том числе Рамановские спектры, также обнаруживают зависимость от размера кристаллитов диоксида титана. Для анатаза характерны 6 Рамановских активных мод ( $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$ ), для рутила 4 ( $B_{1g}, E_g, A_{1g}$  и  $B_{2g}$ ). Более низкая симметрия и большая элементарная ячейка брукита приводят к большему количеству комбинационных фононов по сравнению со структурами анатаза и рутила. Томсетт и Илиев [23, 24] предполагают, что можно ожидать 36 ( $9A_{1g} + 9B_{1g} + 9B_{2g} + 9B_{3g}$ ) активных Рамановских мод, наиболее интенсивные моды приведены в таблице 1.2 (мода слабой интенсивности – с.и., мода средней интенсивности – ср.и., мода высокой интенсивности – в.и., мода очень высокой интенсивности – о.и.). Наличие размерного эффекта выявлено экспериментально в целом ряде работ для образцов нанокристаллического анатаза и промоделировано в рамках теории фононного конфайнмента [25, 26, 27]. Размерный эффект проявляется в смещении колебательных мод в высокочастотную область и увеличении ширины пика (FWHM) с уменьшением размера кристаллитов. Для анатаза эффект значим для размеров кристаллитов менее 12–15 нм и максимально выражен для наиболее интенсивной моды  $E_g$  ( $143 \text{ см}^{-1}$ ). Размерный эффект в КР-спектрах анатаза может перекрываться с влиянием нестехиометрии и упругих напряжений [28, 29], что часто имеет место для нанокристаллических порошков. Ярковыраженный размерный эффект, подтвержденный теоретическими расчетами, выявляется на линии  $E_g$  ( $143 \text{ см}^{-1}$ ) анатаза и в композитных образцах, например, в  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$  (углеродные нанотрубки) [30].

Таблица 1.2 – Экспериментальные Рамановские моды для брукита [24]

$A_{1g}$ моды ( $\text{см}^{-1}$ )/ Интенсивность	$B_{1g}$ моды ( $\text{см}^{-1}$ )/ Интенсивность	$B_{2g}$ моды ( $\text{см}^{-1}$ )/ Интенсивность	$B_{3g}$ моды( $\text{см}^{-1}$ )/ Интенсивность
125 / ср.и.	169 / ср.и	160 / в.и.	132 / ср.и
152 / о.и.	212 / ср.и	254 / с.и.	212 /с.и.
194 / с.и.	283 / в. и.	325 / ср.и	318 / в.и.
246 /в. и.	327 / ср.и	366 / в.и.	416 / с.и.
324 / с.и.	381 / с.и.	391 / с.и.	500 / ср.и
412 / с.и.	449 / ср.и	460 / в.и.	
492 / с.и.	622 / с.и.	584 / ср.и	
545 / в.и.			
640 / в.и.			

В большинстве работ по фотоактивным материалам на основе нанокристаллических двухфазных матриц анатаз/брукит, как богатых [7], так и обедненных по брукиту [31],

Рамановские спектры используются, главным образом, для проведения локального фазового анализа и подтверждения присутствия брукита. На обедненных по брукиту образцах подобный анализ выполнен по группе линий  $B_{2g}$  ( $243 \text{ cm}^{-1}$ ),  $B_{1g}$  ( $294 \text{ cm}^{-1}$ ),  $B_{1g}+B_{2g}+B_{3g}$  ( $323 \text{ cm}^{-1}$ ),  $B_{2g}$  ( $363 \text{ cm}^{-1}$ ), единственной не перекрывающейся с Рамановскими линиями анатаза [31]. В отличие от анатаза и рутила, для нанокристаллического брукита и двухфазных образцов с анатаз/брукитной структурой эффекты на КР-спектрах, связанные с размерным фактором и структурным совершенством (дефектностью, нестехиометрией), не исследованы, и возможность выявлять этим методом структурные свойства нанокристаллического брукита не выяснена. Только для хорошо закристаллизованных двухфазных 72% анатаз/ 28% брукит образцов с размерами частиц 14–28 нм, заметно превышающих границы применимости подхода фононного конфайнмента, показана возможность симуляции экспериментального спектра в районе интенсивных линий анатаза  $E_g$  ( $143 \text{ cm}^{-1}$ ) и брукита  $A_{1g}$  ( $152 \text{ cm}^{-1}$ ) [32]. Для двухфазных наноразмерных (4–10 нм) порошков с малым содержанием брукита (не более 10%) лишь отмечаются сложности с анализом размерных эффектов для анатаза в присутствии брукита [33].

## 1.2 Электронная структура полиморфов диоксида титана

Диоксид титана – полупроводниковый материал с большой шириной запрещенной зоны,  $E_g$ . На основании данных первопринципных расчетов электронной структуры и измерений методом фотоэлектронной спектроскопии, общепризнано, что валентная полоса  $TiO_2$  образована, в основном,  $O_{2p}$  состояниями, а зона проводимости незанятыми  $Ti_{3d}$  состояниями, и благодаря гибридизации между  $Ti_{3d}$  и  $O_{2p}$  состояниями, в валентной зоне содержатся вклады  $Ti_{3d}$ , а в зоне проводимости вклады  $O_{2p}$  состояний [34]. В зависимости от полиморфа  $TiO_2$ ,  $E_g$  будет разной; так для анатаза по экспериментальным данным ширина запрещенной зоны равна 3.2 эВ, для брукита примерно 3.3 эВ, а для рутила 3.0 эВ, рисунок 1.2 [35]. Это не противоречит результатам ряда первопринципных расчетов, согласно которым значения ширины запрещенной зоны растут в ряду рutil< анатаз< брукит [8]. Как видно из полученных данных, полиморфы могут быть активны только при ультрафиолетовом свете до 375 нм, что сильно ограничивает их применение.

Первыми, кто оценил запрещенную зону брукита, были Гретцель и Ротцингер, их оценка составляла 3.14 эВ [36]. Согласно последним обзорам, экспериментальные значения ширины запрещенной зоны брукита варьируются в диапазоне 3.1–3.4 эВ [8, 37]. Вариации экспериментальных оценок ширины запрещенной зоны (или ширины оптической щели) связываются с различной степенью кристалличности и дефектности кристаллической структуры. Кроме того, как и для наноразмерных кристаллитов анатаза [38], для брукита возможен размерный эффект, а именно, увеличение ширины запрещенной зоны с уменьшением

размера кристаллитов. Для брукита окончательно не принято, относится ли оптический отклик к прямому или к непрямому зонному переходу [36]. На данный момент,  $E_g$  для брукита определяется как для полупроводника с непрямым переходом. На рисунке 1.2 для всех трех полиморфов приведены модифицированные функции Кубелки-Мунка, рассчитанные из спектров диффузного отражения по методу Тауца [38].

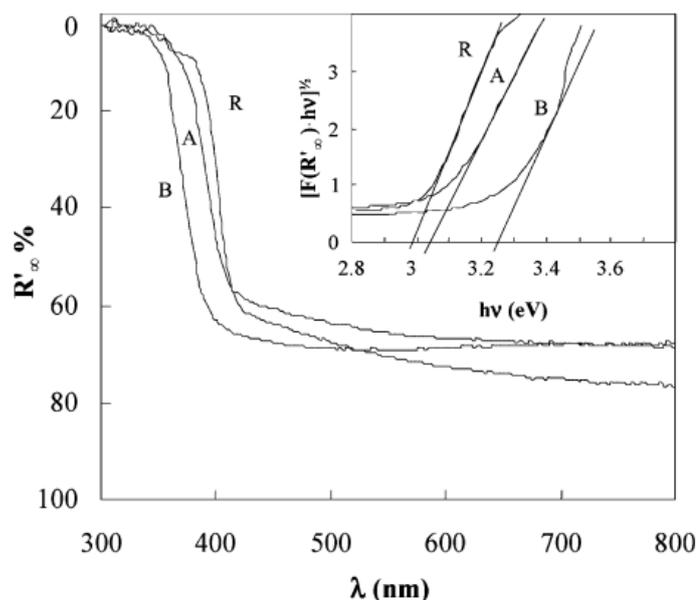


Рисунок 1.2 – Спектры диффузного отражения чистого диоксида титана: А-анатаз, В – брукит, R-рутил [35].

### 1.3 Фотокаталитические свойства диоксида титана

Фотокаталитические применения диоксида титана для окислительно-восстановительных реакций базируются на нескольких процессах, происходящих на его поверхности при облучении фотоном с энергией большей или близкой к его ширине запрещенной зоны ( $E_g$ ) (рисунок 1.3). Падающий фотон возбуждает электрон в заполненной валентной зоне (ВЗ), и он переходит в зону проводимости (ЗП), оставляя дырку в ВЗ, стадия 1 (реакция 1.1) [5].



Стадия II и стадия III происходят параллельно, но процесс рекомбинации (стадия II) намного быстрее, чем процесс транспортировки (стадия III), как показано на рисунке 1.3. После перехода электронов к активным центрам поверхности  $\text{TiO}_2$ , они начинают действовать как восстановители/окислители (этапы VI и V). Положительно заряженные дырки взаимодействуют с водой, образуя радикалы  $\text{OH}^\bullet$  (реакция 1.2)



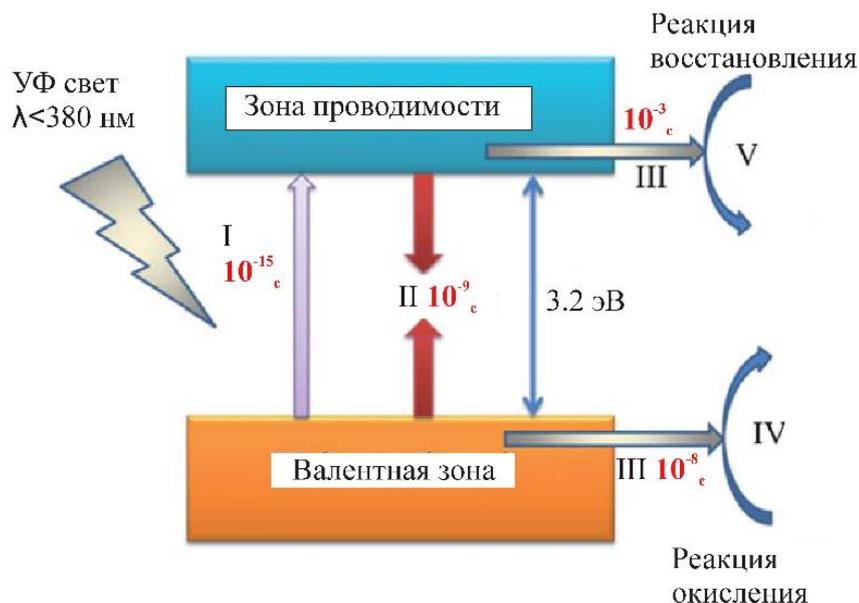


Рисунок 1.3 – Основные этапы фотокаталитического механизма ( $\text{TiO}_2$ ): (I) образование пар электрон ( $e^-$ )-дырка ( $h^+$ ) путем фотовозбуждения; (II) фотоиндуцированная рекомбинация заряда; (III) перенос фотоиндуцированного заряда; (IV) окисление, вызванное дыркой валентной зоны; (V) восстановление, вызванное электроном в зоне проводимости [5].

Вышедшие на поверхность  $\text{TiO}_2$  электроны, захватываются адсорбированным молекулярным кислородом, образуя радикал супероксид  $\cdot\text{O}_2^-$  (реакция 1.3), который может реагировать с катионом  $\text{H}^+$ , давая гидроперокси радикал  $\text{OON}\cdot$  (реакция 1.4) [5]



Супероксид и гидроперокси радикалы, так же, как и гидроксид радикал, обладают сильным окислительным потенциалом и способны расщеплять органические соединения до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### 1.4 Фотозлектрохимические свойства полиморфов диоксида титана

Возможность применения диоксида титана в качестве фотоанода для фотозлектрохимической реакции расщепления воды впервые продемонстрирована в работе [39]. Обзор последних достижений в использовании материалов на основе  $\text{TiO}_2$  для фотозлектрохимического расщепления воды приведены в обзоре [40]. Для протекания полноценной реакции разложения воды, где на аноде выделяется кислород, а на катоде

водород, потенциал валентной зоны фотоактивного материала должен быть более положителен, чем окислительный потенциал воды (1.23 В по отношению к стандартному водородному электроду) и потенциал зоны проводимости должен быть более отрицательный, чем восстановительный потенциал воды (0.0 В по отношению к СВЭ), рисунок 1.4 а [41]. Все три полиморфа диоксида титана отвечают этим критериям, благодаря удачному расположению валентной зоны и зоны проводимости относительно потенциала СВЭ (стандартного водородного электрода). Для полупроводников n – типа, такого как  $\text{TiO}_2$ , положение потенциала плоской зоны и уровня Ферми одинаковы и близки к нижнему краю зоны проводимости. Потенциал плоской зоны полупроводника является фундаментальным свойством для термодинамики переноса электронов на границе раздела. В работе [36] значение потенциала плоской зоны было измерено и составило для брукита -0.46 эВ, для анатаза -0.45 эВ и -0.37 эВ для рутила относительно СВЭ (рис. 1.4 б). Из всех трех основных полиморфов, именно, брукит имеет предпочтительные для окислительно-восстановительной реакции расщепления воды электрохимические потенциалы потолка валентной зоны и дна зоны проводимости.

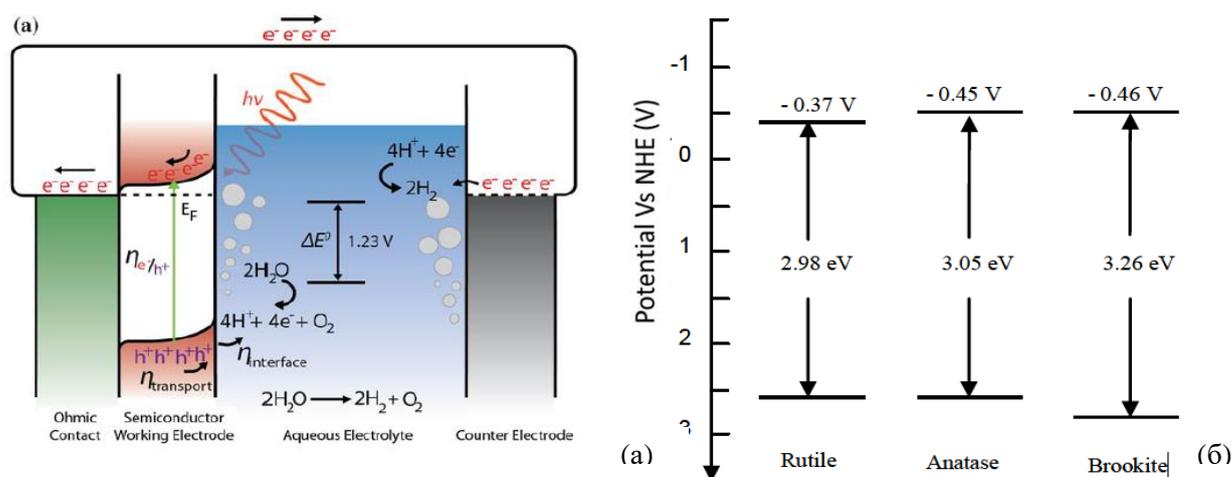


Рисунок 1.4 – (а) Зонная структура фотоанода n-типа для расщепления воды, иллюстрирующая различные процессы фотонного облучения, образования электронно-дырочных пар, переноса заряда и межфазных реакций [41]. (б) Электрохимические потенциалы дна зоны проводимости анатаза, брукита и рутила при pH 7. [36].

## 1.5 Скорость рекомбинации и время жизни носителей заряда полиморфов $\text{TiO}_2$ .

### Фотолюминесцентные свойства полиморфов

Для фотокаталитических и фотоэлектрохимических применений следующей важной характеристикой фотоактивного материала является скорость рекомбинации и времена жизни фотогенерированных носителей ( $e^-$  и  $h^+$ ). Как видно из рисунка 1.3, скорость рекомбинации существенно превышает скорость переноса носителей к месту реакции. Время жизни носителей зависят от типа полиморфа  $TiO_2$  и характерных структурных дефектов-ловушек. Как показали исследования фотолюминесценции и спектров фемтосекундной абсорбции, полиморфы  $TiO_2$  имеют ловушки, различные по энергетическому положению в запрещенной зоне, и в ряду анатаз-брукит-рутил, глубина уровней ловушек увеличивается (Рисунок 1.5) [9]. Для анатаза, глубина ловушек составляет всего 0.3 эВ, в результате чего электроны не задерживаются в ловушках и быстро рекомбинируют со свободными дырками. Слишком глубокие электронные ловушки в рутиле, наоборот, препятствуют выходу электрона к активным центрам  $TiO_2$ . Брукит же имеет промежуточное, наиболее выгодное, положение уровней-ловушек, 0.4 эВ, в связи с чем, является, по мнению ряда исследователей, наиболее оптимальным для фотокаталитических окислительно-восстановительных реакций [7, 9].

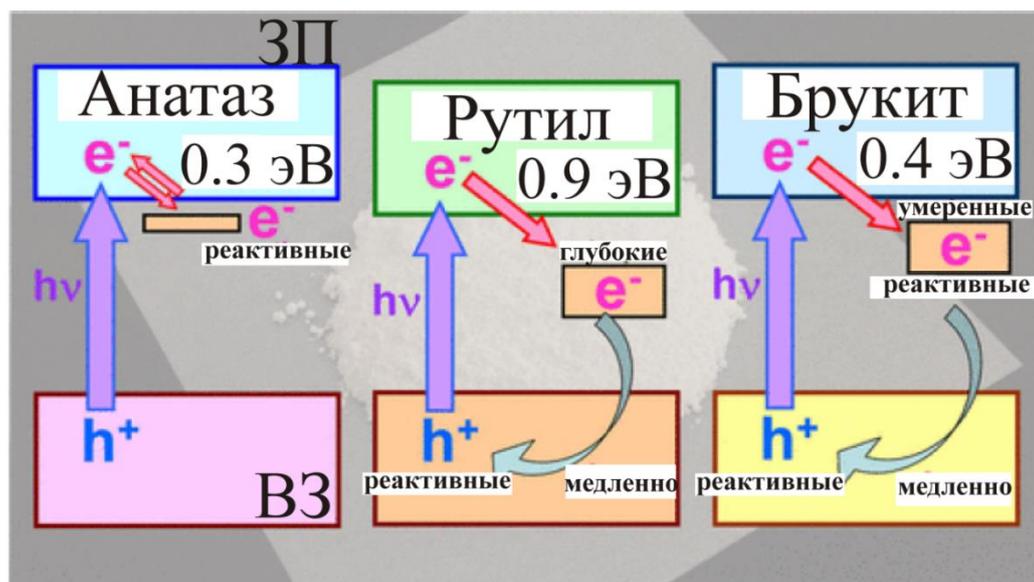


Рисунок 1.5 – Схема захвата электронов ловушками в анатазе, бруките и рутиле [8].

Различная глубина ловушек в запрещенной зоне в полиморфах  $TiO_2$  отражается на характеристиках люминесценции (излучательной рекомбинации), которая коррелирует с фотоактивностью материала. Установлено, что для анатаза, люминесценция наблюдается в видимой области (рисунок 1.6 а [10]), и связана с излучательной рекомбинацией на поверхностных центрах-дефектах (кислородные вакансии и гидроксильные группы), являющихся неглубокими и более глубокими ловушками. Соответствующая фотолюминесценция описывается вкладами “зеленой” и “красной” подполос (рисунок 1.7) [42].

«Красная» подполоса характерна для нанокристаллического анатаза и брукита высокой дефектности. Для рутила характерна люминесценция только в ближней инфракрасной (БИК) области, а для брукита как в видимой, так и в БИК диапазоне, рисунок 1.6 б, в, д [10]. Время жизни люминесценции в видимой области спектра для двух полиморфов приблизительно одинаково и находится в пределах 15 нс. БИК-люминесценция брукита обеспечивается более глубокими, чем в анатазе, ловушками, природа которых на данный момент не выяснена. Время жизни БИК люминесценции брукита больше, чем для анатаза и рутила и составляет 43 нс [10].

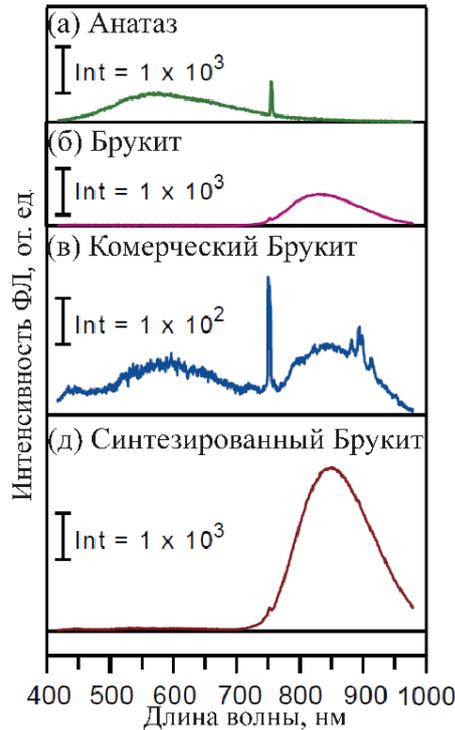


Рисунок 1.6 – Спектры фотолюминесценции (а) анатаза, (б) рутила и (в, д) брукита [10].

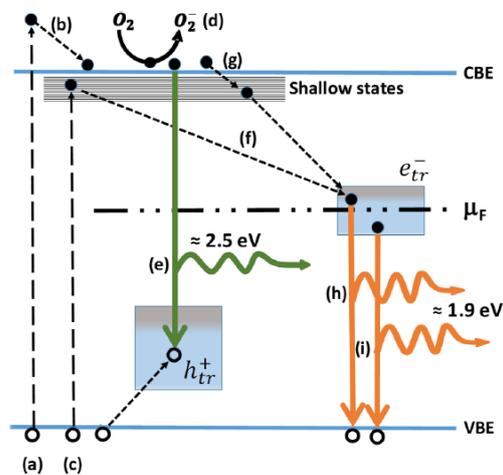


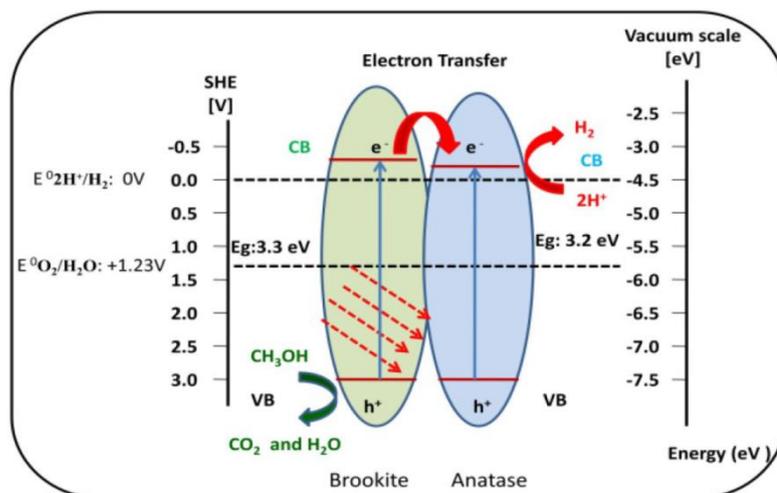
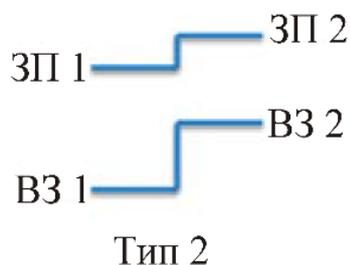
Рисунок 1.7 – Схема механизма «зеленой» и «красной» фотолюминесценции для анатаза [43].

В целом ряде работ показано, что поведение интенсивности фотолюминесценции в видимой области позволяет проследить, снижается или повышается скорость излучательной рекомбинации фотогенерированных носителей при модифицировании исходного диоксида титана (анатаза или брукита), и соответственно, повышается или понижается эффективность разделения фотогенерированных носителей [9, 10, 42, 43].

### **1.6 Гетероструктуры на основе полиморфов $\text{TiO}_2$ – путь снижения скорости рекомбинации фотогенерированных носителей**

Как отмечено выше, одно из основных проблемных свойств диоксида титана, независимо от типа полиморфа, это высокая скорость рекомбинации фотогенерированных носителей. Основной прием снижения скорости рекомбинации – это дополнительные пути транспорта электронов (или дырок). Эффективным способом является создание полупроводниковых гетеропереходов (гетероструктур), например, гетеропереходов II рода [44]. Благодаря ступенчатому расположению зон проводимости и валентных зон двух полупроводников, электронам из зоны проводимости полупроводника (I) с более высокой энергией выгодно перейти в зону проводимости полупроводника (II) с меньшим потенциалом, и соответственно, для дырок из валентной зоны II полупроводника в валентную зону I. Такие гетеропереходы II типа могут быть сформированы из полиморфов диоксида титана. Показано, что действительно, гетерофазные фотокатализаторы, например, анатаз/рутил, брукит/рутил, анатаз/брукит [45], или все три фазы [46, 47] позволяют улучшить фотокаталитическую активность [48]. Наличие более одной фазы приводит к снижению скорости рекомбинации носителей заряда по сравнению с однофазным  $\text{TiO}_2$  [49].

Ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ) структурных модификаций диоксида титана уменьшается в ряду  $E_{br} < E_{an} < E_{rut}$ , а потенциал дна зоны проводимости увеличивается в линии рутил < анатаз < брукит, т.е. его потенциал становится более отрицательным по сравнению со стандартным водородным электродом (СТЭ) [36, 50]. Здесь отметим, что согласно некоторым теоретическим работам потенциалы дна зоны проводимости анатаза и рутила следуют в обратном порядке [8]. В результате, для гетероструктур  $\text{TiO}_2$  (анатаз/рутил, брукит/рутил [50], анатаз/брукит [51], или все три фазы) энергетическая зонная диаграмма между полиморфами образует ступенчатый или, так называемый, шахматный зазор (рисунок 1.8, 1.9 [52, 53]). На рисунке 1.8 приведена энергетическая зонная диаграмма [13] для гетероструктуры брукит/анатаз. Взаимное расположение зон (проводимости и валентной) гетероструктуры представлено в соответствии с электрохимическими потенциалами, определенными для индивидуальных фаз (рис.1.4).



(a)

(б)

Рисунок 1.8 – (а) Схематическая зонная диаграмма II типа фотокатализатора брукит/анатаз. (б) Перенос электронов из зоны проводимости брукита в зону проводимости анатаза [54].

Создатели гетероструктур стремятся выяснить условия синтеза, при которых формируется четкая межкристаллитная граница между кристаллитами полиморфов, что способствует более эффективному транспорту носителей через границу раздела фаз. На

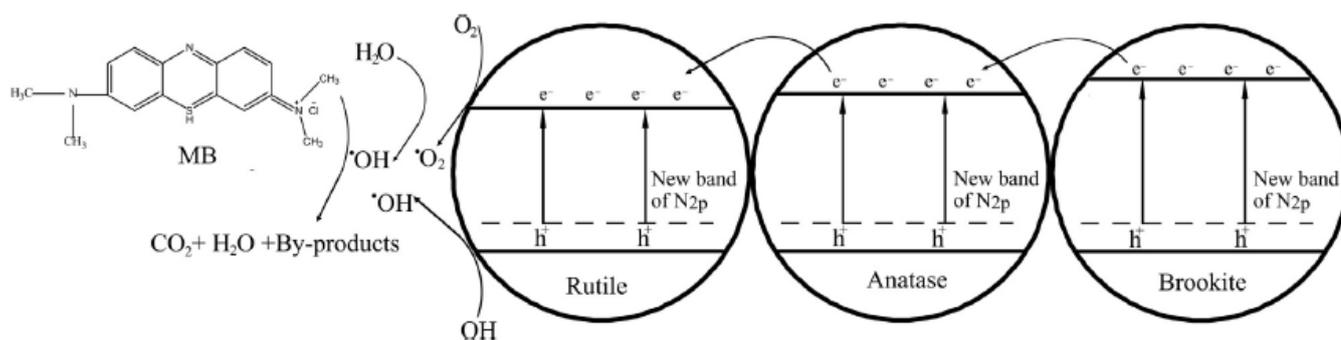


Рисунок 1.9 – механизм, иллюстрирующий перенос электронов в фотокатализаторе с матрицей брукит/анатаз/рутил [53].

рисунке 1.10 представлено изображение ПЭМ высокого разрешения (HRTEM) межкристаллитной границы для гетероструктуры брукит/анатаз. При облучении светом диоксида титана, электрон из валентной зоны брукита, рисунок 1.8, перейдет в зону проводимости брукита и, вместо того, чтобы рекомбинировать со свободной дыркой, перейдет

в зону проводимости анатаза, тем самым, увеличив время жизни. В таком случае, высока вероятность, что электрон выйдет на поверхность  $\text{TiO}_2$  и прореагирует с молекулярным кислородом, образуя супероксидный радикал с сильным окислительным потенциалом. В этом случае время жизни дырки увеличивается. Появляется возможность процесса, конкурирующего с рекомбинацией, а именно, транспорта дырки на поверхность, где происходит реакция с органическим веществом. Причем ряд работ [7, 49] демонстрирует, что нанокристаллический диоксид титана, состоящий из смеси фаз анатаз/брукит, обладает лучшими

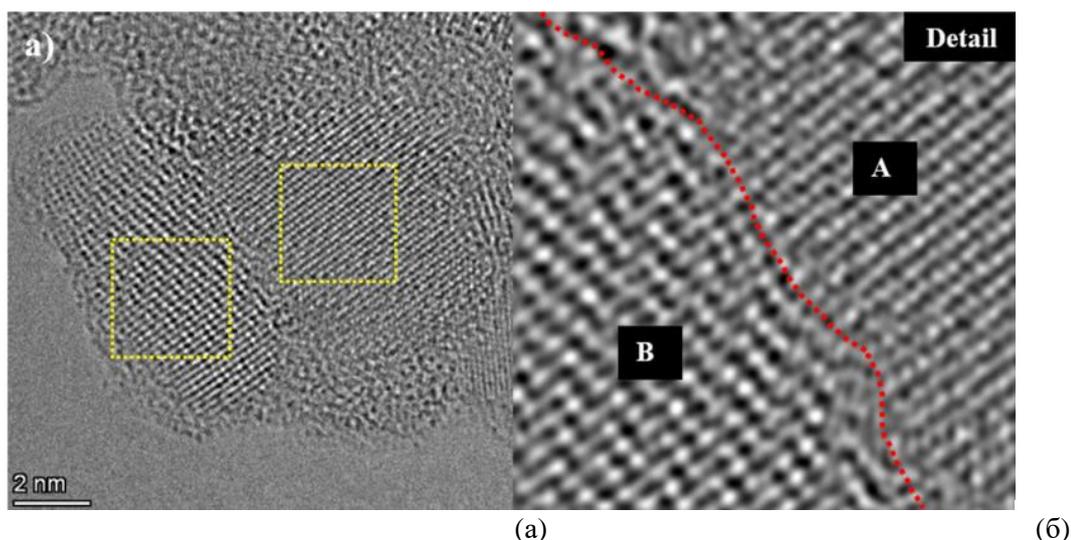


Рисунок 1.10 – (а, б) Высокорастворяющие изображения границы зерен между анатазной и брукитной частицами. (б) Увеличенное изображение выделенного квадратом участка.

Межкристаллитная граница указана красной линией [14].

фотокаталитическими характеристиками, чем известный коммерческий фотокатализатор Degussa P25, представляющий собой смесь анатаза и рутила в соотношении 3:1 [55, 56]. Объясняется этот эффект энергетикой ловушек брукита, более благоприятной для окислительно-восстановительных реакций.

В случае, если структура энергетических уровней не соответствует условиям окислительно – восстановительной реакции, перенос электронов может осуществляться по прямому механизму или механизм «Z» - схемы, рисунок 1.11 [52, 57]. В этом случае электрон из зоны проводимости одного полиморфа перейдет в валентную зону, а не в зону проводимости другого полиморфа. При такой схеме транспорта электронов наблюдаются лучшие показатели для фотоэлектрохимической реакции производства водорода [52, 57].

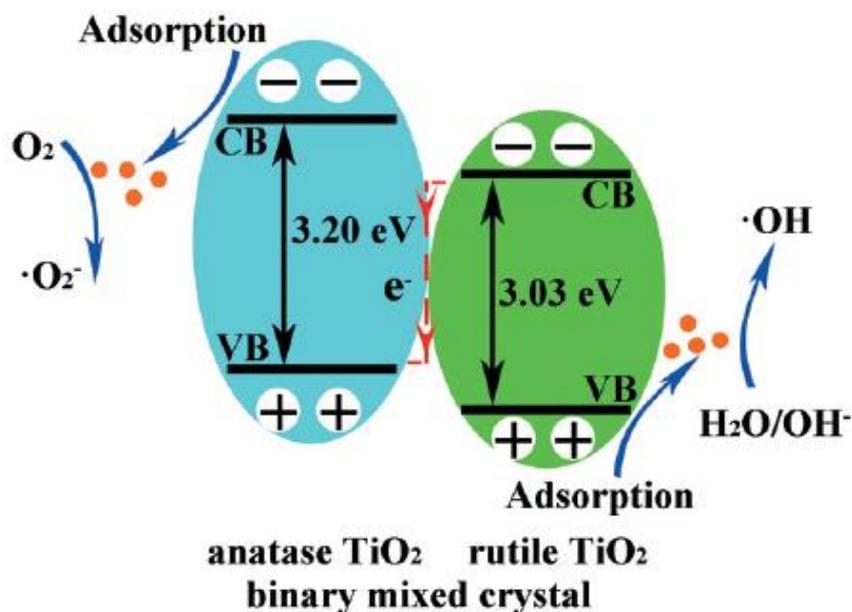


Рисунок 1.11 – «Z» - схема переноса электронов [52].

Для фотоэлектрохимических приложений, как подчеркивалось выше (раздел 1.4), важно относительное положение электрохимических потенциалов дна зоны проводимости и потолка валентной зоны относительно окислительного ( $E=1.23$  В, для окисления кислорода) и восстановительного ( $E=0$  В, для восстановления водорода) потенциалов расщепления воды. На рисунке 1.12 представлены данные теоретических расчетов энергетических диаграмм всех

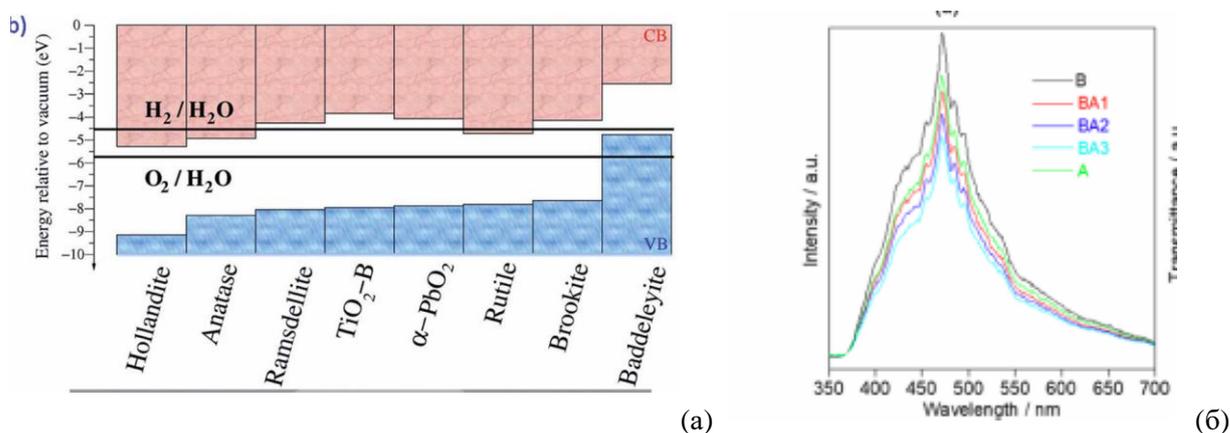


Рис.1.12 – (а) Расчетные позиции потолка валентной зоны и дна зоны проводимости (относительно уровня вакуума) для восьми полиморфов  $\text{TiO}_2$  в сравнении с окислительно-восстановительными потенциалами  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$  [58]. (б) Фотолуминесцентные спектры для наноразмерных двухфазных анатаз/брукит и однофазных частиц [59].

модификаций диоксида титана в абсолютной шкале и нанесены потенциалы расщепления воды (окисления кислорода и восстановления водорода) [8, 58]. Из этой диаграммы следует, что не только гетероструктура анатаз/рутил, но и брукит/анатаз является предпочтительной для проведения реакции фотоэлектрохимического расщепления воды. Для анатаз/брукитных образцов экспериментальное подтверждение того, что повышенная эффективность для фотокаталитических и фотоэлектрохимических приложений связана с улучшенной сепарацией носителей, получено в поведении фотолюминесцентных свойств. Интенсивность излучательной рекомбинации падает для двухфазных образцов анатаз/брукит по сравнению с люминесценцией для однофазных компонент (рис.1.12 а) [59]

### **1.7 Методы синтеза двухфазных (анатаз/брукит) нанокристаллических фотоактивных материалов. Структурно-фазовые превращения $\text{TiO}_2$ матрицы и механизмы образования гетероструктур анатаз/брукит**

Перспективы использования для фотокаталитических и фотоэлектрохимических приложений двухфазных наноструктурированных и наноразмерных материалов со структурой анатаз/брукит вызывают интерес к синтетическим методикам их получения и к выяснению основных закономерностей образования двухфазных образцов и механизмов формирования гетероструктур анатаз/брукит. Можно выделить два основных синтетических подхода к получению подобных двухфазных образцов. Это различные вариации традиционного золь-гель метода и гидротермальные (или сольвотермальные) методики. Гидротермальные методы синтеза более контролируемые, содержат большое количество этапов, часто энергетически затратных. Для них выявлены зависимости получения монофазных образцов анатаза, либо брукита от pH среды, типа растворителя, присутствия лиганда, типа прекурсора и температурной обработки. Двухфазные образцы синтезируются при промежуточных условиях. Синтезировано большое разнообразие морфологий наноразмерных частиц обеих фаз. Краткое описание гидротермальных методик приведено в недавнем обзоре, посвященном брукитной модификации диоксида титана [8].

Сложность и многоэтапность гидротермальных методик, как правило, исключает контролируемое введение добавки для создания многофазного композита на основе матрицы анатаз/брукит. Традиционный золь-гель метод и его вариации лишены этих проблем. Уже в ранних работах отмечалась возможность получения золь-гель методом мезопористых агломератов с нанокристаллической анатаз/брукитной структурой [11, 12, 20]. Взаимодействие воды (или водного спиртового раствора) с алкоксидом титана включает реакции гидролиза и конденсации с образованием оксида титана, и при недостаточном количестве воды, как установлено, продукт термолиза является аморфным или рентгено-аморфным даже при

активации облучением или ультразвуковой обработке [11]. Роль активации трансформации из рентгеноаморфного состояния в анатаз/брукитную структуру была продемонстрирована позже, где с увеличением времени микроволновой обработки структура продукта золь-гель синтеза претерпевала превращение из аморфного состояния в нанокристаллическое [60]. Наконец, введение в качестве активации стадии нагрева образовавшегося золь-геля после смешения спиртового раствора и алкоксида также показало формирование не аморфного, но нанокристаллического состояния с анатаз/брукитной структурой [49].

При затрудненных реакциях гидролиза или поликонденсации конечный продукт содержит остаточные углерод-содержащие алкоксидные группы, что экспериментально показано еще в ранних работах [61]. Позднее в работе [60] авторы предполагали влияние остаточных углерод-содержащих групп на образование двухфазных анатаз/брукитных матриц и гетероструктур этих полиморфов. В серии работ чешской группы [14, 62, 63], использующих вариацию золь-гель метода со стадией нагрева (или старения) продукта реакции алкоксида с водным раствором дополнительно вводимого реагента (источника карбоксильных ионов), показано следующее. Присутствие дополнительно вводимых карбоксильных ионов (в виде кислоты или соли) способствует и формированию богатых брукитом двухфазных образцов, и образованию гетеропереходов брукит/анатаз с межкристаллитными границами, что подтверждено HRTEM-исследованиями. На рисунке 1.13 приведена схема образования гетероперехода брукит/анатаз, предложенная авторами. В тоже время, избыточная концентрация источника карбоксильных ионов ведет к падению содержания брукитной фазы в образце [14]. Следует отметить, что выводы этой работы о влиянии карбоксильных групп на формирование гетеропереходов анатаз/брукит не противоречат модели роста брукита при формировании анатаз/брукитной матрицы из аморфного состояния при гидротермальном синтезе в присутствии карбоксильных ионов, предложенной в исследовании [64]. На основании изучения методами рентгеновской дифракции и HRTEM кинетики кристаллизации авторы предложили модель ориентированного наращивания частиц брукита на кристаллитах анатаза.

Таким образом, обзор работ показывает, что модифицированный золь-гель метод со стадией нагрева продукта взаимодействия алкоксида и водного раствора соли карбоновой кислоты (или кислоты) является эффективным способом получения образцов с анатаз/брукитной структурой, богатой брукитом и содержащей гетеропереходы с межкристаллитными границами анатаз/брукит. Для формирования в дальнейшем трехфазных композитов с добавками сенсбилизаторов предпочтительно не вводить дополнительных реагентов (спиртов, кислот или солей), и выяснить структурно-фазовые превращения, содержание брукита, а также возможность формирования гетероструктур анатаз/брукит в продукте синтеза в зависимости от кинетики нагрева (старения золь-гель смеси).

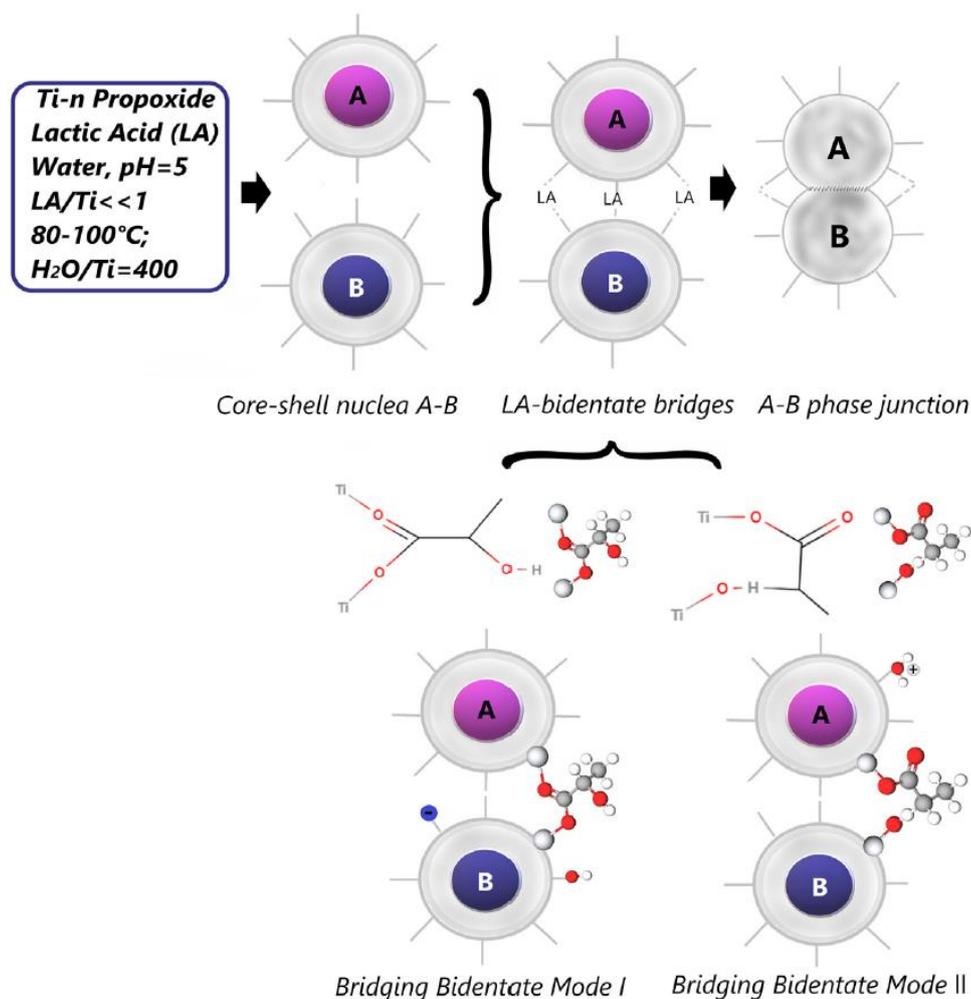
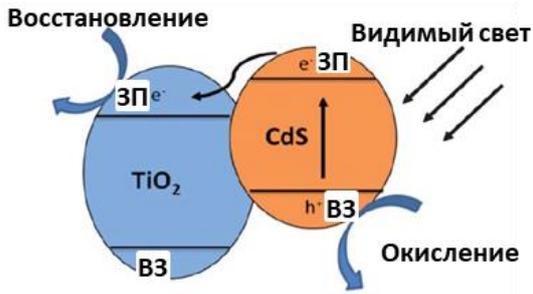


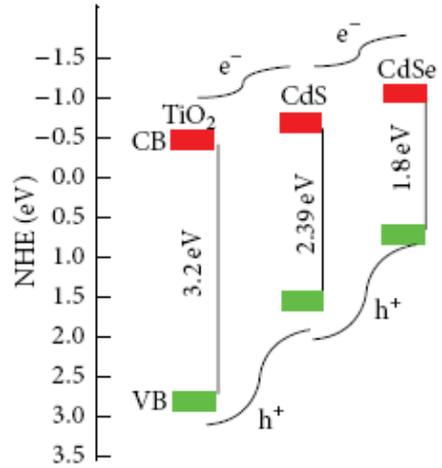
Рисунок – 1.13 Схема образования гетерофазных переходов анатаз/брукит при добавлении молочной кислоты [14].

### 1.8 Двухфазные и трехфазные композиты полиморфов диоксида титана и узкощелевого полупроводника CdS: гетеропереходы, фотокаталитические и фотоэлектрохимические свойства, влияние CdS на фазовые превращения в $TiO_2$

Как отмечено выше, основным способом повышения эффективности разделения фотогенерированных носителей является создание гетеропереходов II рода. Этот прием применяют не только для полиморфов диоксида титана, но и для композитов диоксида титана с подходящими узкощелевыми полупроводниками, что способствует и сепарации генерированных носителей, и сдвигу фотоактивности композитного материала из ультрафиолетовой области в видимую область. При формировании такого гетероперехода зона проводимости и валентная зона диоксида титана сдвинуты на границе в одном направлении (рисунок 1.14 а, 1.15) [5, 65]. Благодаря такому выстраиванию



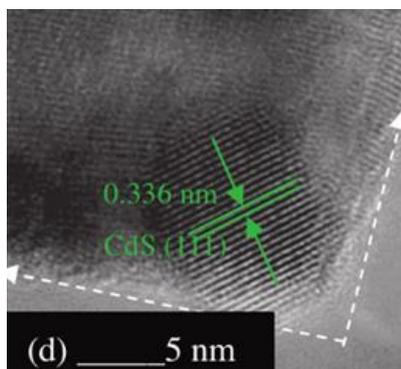
(а)



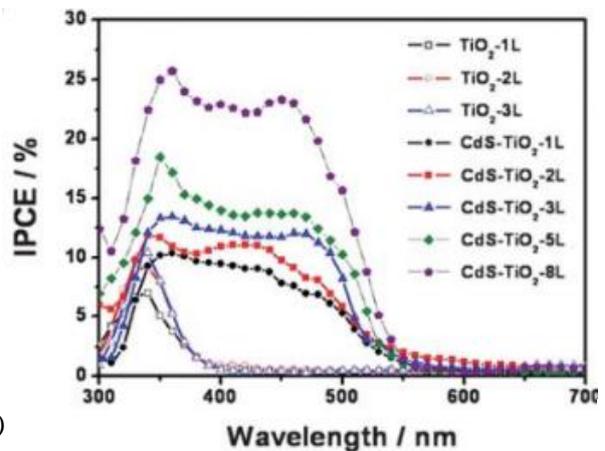
(б)

Рисунок 1.14 – (а) Формирование гетеропереходов II рода в композитах  $\text{TiO}_2$  с узкощелевыми полупроводниками, гетеропереход  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  [5]. (б) Отношение энергетических уровней  $\text{TiO}_2$  и различных узкозонных полупроводников [65].

зон, электроны и дырки локализуются по разные стороны границы перехода, что способствует эффективному разделению фотогенерированных носителей. К числу представителей полупроводниковых гетероструктур II рода принадлежат композиты диоксида титана с сульфидами переходных металлов, в том числе, с сульфидом кадмия [5]. На рисунке 1.15 (а) приведены HRTEM изображения, полученные в этих работах, подтверждающие формирование гетероструктур. Композиты этого класса являются эффективными фотоматериалами для реакций фотокаталитического разложения токсичных органических соединений и фотоэлектрохимического разложения воды.



(а)



(б)

Рисунок 1.15 – (а) Формирование гетероструктур  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  [66], (б) Эффективность преобразования фотонов в ток фотоэлектрохимической ячейки. Фотоаноды –  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-CdS}$  [67].

Подавляющее большинство композитов  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  получены на основе анатазной фазы. На этих композитах установлен ряд принципиальных зависимостей эффективности разделения носителей и фотокаталитической активности от фазового состава композитов и совершенства интерфейса  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  [66, 68]. Энергетическая стабильность таких пар (гетероструктур) исследована квантово-химическим методом, и показано, что пары (гетеропереходы) сфалерит/анатаз с регулярным планарным интерфейсом обладают минимальной энергией, что способствует лучшей сепарации носителей [69]. Установлено, что наиболее эффективными являются фотокатализаторы на основе анатаза с преобладанием сульфида кадмия в кубической сфалеритной модификации [69]. Подтверждение повышенной сепарации фотогенерированных носителей для композитов  $\text{TiO}_2$  (анатаз) –  $\text{CdS}$  (сфалерит) по сравнению с  $\text{TiO}_2$  получено также для фотоэлектрохимических приложений в ходе исследования эффективности преобразования фотонов в ток электрохимической ячейки (incident photon to current efficiency, IPCE) для расщепления воды. В работе показан существенный сдвиг спектральной зависимости эффективности в видимую область и повышение эффективности в два раза для фотоанодов  $\text{TiO}_2$  анатаз –  $\text{CdS}$  (сфалерит) до значений 25 % по сравнению с фотоанодами  $\text{TiO}_2$ , рисунок 1.15 (б) [67]. Есть работы, в которых синтезированы композиты  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  с брукитной модификацией диоксида титана и обнаружено, что они демонстрируют существенно более высокие значения эффективности [70].  $\text{TiO}_2$  матрица в этих работах – это слой нанобуллет брукита, выращенный на титановой фольге.

Для получения композитов  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ , на основе одного из полиморфов  $\text{TiO}_2$ , существуют две различные группы методов. Первая группа – это методы, для которых добавка  $\text{CdS}$  вносится в уже синтезированный  $\text{TiO}_2$  с заданной морфологией и дисперсностью [67]. Несмотря на тот факт, что композиты  $\text{TiO}_2$ -анатаз/ $\text{CdS}$  и  $\text{TiO}_2$ -брукит/ $\text{CdS}$ , демонстрирующие высокие значения фотоэлектрохимической эффективности IPCE, получены первой группой методов, эти методики наиболее технически сложны и включают, как правило, много этапов. Вторая группа методов – это методы, для которых добавка  $\text{CdS}$  вносится в процессе синтеза  $\text{TiO}_2$  [71]. Это, в основном, гидротермальные методики и различные вариации золь-гель метода [16, 49, 71].

К моменту начала нашего исследования (2018) сведения о композитах  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  с двухфазными матрицами диоксида титана были весьма ограничены. Фотоактивные композиты  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  с анатаз/рутильной матрицей получены золь-гель методом с последующим высокотемпературным отжигом [72]. Выяснен макроскопический эффект иммобилизованных частиц  $\text{CdS}$  на фазовую трансформацию анатаз  $\rightarrow$  рутил. В присутствии частиц  $\text{CdS}$  трансформация подавляется, авторы связали наблюдаемый эффект с дисторсией решетки анатаза в композите. В работе не представлены HRTEM-результаты, подтверждающие

формирование гетеропереходов CdS/анатаз или CdS/анатаз/рутил, не проанализирован термодинамический аспект их формирования.

Композиты  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  с анатаз/брукитной матрицей получены в единственной работе одной из вариаций золь-гель метода – золь-гель методом со стадией нагревания продуктов взаимодействия алкоксида титана с водой (стадия термического старения геля) [16]. Авторы продемонстрировали фотокаталитическую активность полученных композитов в отношении реакции разложения гидрохинона (рис. 1.16). Структурно-фазовые свойства композитов исследованы методом рентгеновской порошковой дифракции, и показана возможность иммобилизации наночастиц CdS в процессе синтеза при малых временах старения геля. С увеличением времени старения наблюдалось снижение вклада аморфной компоненты в композите и образование нанокристаллической структуры анатаз/брукит. Авторы предположили, что иммобилизация частиц CdS на ранних стадиях способствует аморфизации диоксида титана  $\text{TiO}_2$ , а с увеличением времени старения происходит аморфизация CdS частиц. Эффекты аморфизации исследованы методом молекулярной динамики на моделях ядро@оболочка с нерегулярным интерфейсом. Предположения авторов о механизме фазовых превращений в композите  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  с увеличением времени старения базируются только на рентгенографических результатах и не принимают во внимание структурно-фазовые превращения собственно диоксида титана. Необходимо проведение дальнейших сравнительных структурных исследований  $\text{TiO}_2$  образцов, синтезированных по той же схеме без внесения CdS частиц, и проведение системных спектроскопических и HRTEM-исследований структуры  $\text{TiO}_2$  и трехфазных композитов, в том числе, образования возможных гетероструктур.

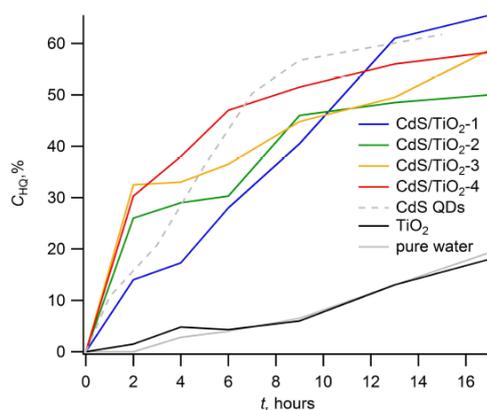


Рисунок 1.16 – Скорость фотокаталитического окисления гидрохинона при облучении видимым светом в чистом водном растворе и в присутствии композитов  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$ .

### 1.9 Трехфазные композиты анатаз/брукитной матрицы титана и узкощелевого углерод-содержащего полупроводника: гетеропереходы, фотокаталитические и фотоэлектрохимические свойства, влияние углерода на фазовые превращения в $\text{TiO}_2$

Не смотря на высокие фотокаталитические и фотоэлектрохимические свойства композитов  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ , токсичность большинства сульфидов, в том числе сульфида кадмия, заставляет рассматривать исследователей более экологичные трехфазные композиты с узкощелевыми полупроводниками на основе матриц анатаз/рутил и анатаз/брукит. Целый ряд работ посвящен трехфазным композитам с углерод-содержащей компонентой: анатаз/рутил/углерод [73] и анатаз/брукит/углерод [6]. В композитах  $\text{TiO}_2/\text{C}$ , углеродсодержащая компонента обеспечивает высокую поглощающую способность в видимой области, обычно имея более узкую оптическую щель, облегчая инжекцию электронов в зону проводимости и способствуя более эффективному транспорту носителей [6, 1413, 73] (рис.1.17 а).

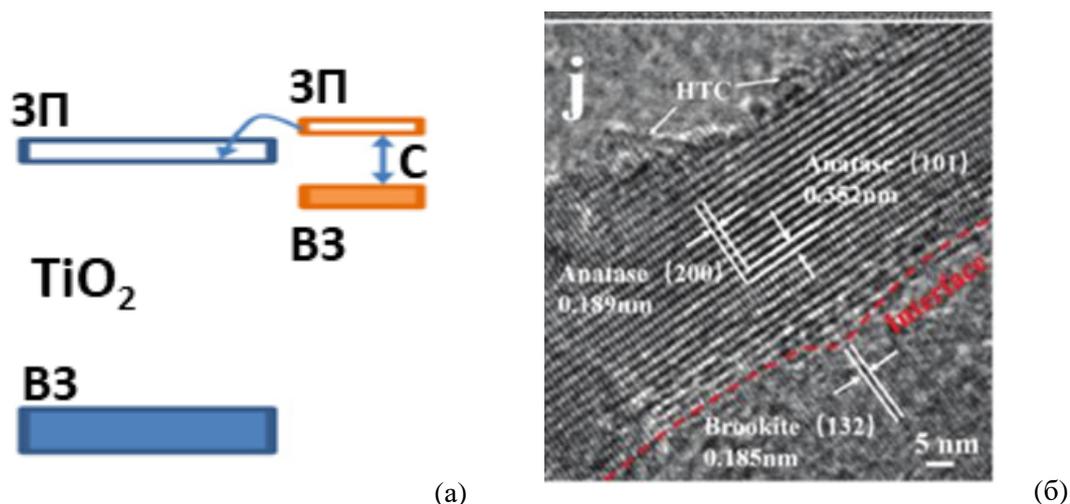


Рисунок 1.17 – (а) Формирование гетеропереходов II рода в композитах  $\text{TiO}_2$  с узкощелевыми полупроводниками, гетеропереход  $\text{TiO}_2/\text{C}$  [74]. (б) Формирование гетероструктур C/брукит/анатаз [6].

Создание композитов анатаз/рутил/углерод, содержащих тройные гетероструктуры, требует достаточно сложных синтетических техник. Например, реализуют двухступенчатое гидротермальное наращивание на подложку наночастиц рутила и анатаза, образующих гетероструктуру, с последующим осаждением, например, графена или углеродных квантовых точек [52]. Кроме того, ряд работ используют для синтеза данных композитов повышенные температуры более  $\geq 500^\circ\text{C}$ , при которых начинает образовываться рутильная фаза. Эта серия

методов синтеза включает высокотемпературный сольвотермический синтез и пиролиз (термолиз), для которых в качестве прекурсоров используются различные органические соединения титана, а также термический отжиг промежуточных композиционных соединений, содержащих низкотемпературную анатазную фазу диоксида титана [51].

К настоящему моменту есть единичные работы по композитам  $\text{TiO}_2/\text{C}$  с анатаз/брукитной матрицей, где также использован сложный многоступенчатый синтез, в котором каждый из компонентов композита вводится на отдельной стадии, обеспечивая, таким образом, надежное формирование гетероструктур в материале (рис.1.17 б) [6]. В основных известных к настоящему времени работах композиты  $\text{TiO}_2/\text{C}$  с анатаз/брукитной матрицей получают более простыми одноступенчатыми методиками: гидротермальным методом или золь-гель методом без повышенных температур, вводя и контролируя концентрацию соединения, выступающего источником углерода [60]. В этих работах показано, что присутствие углеродсодержащих соединений или прекурсоров влияет на образование брукита, и его содержание может увеличиваться [15, 75]. В работе [60] авторы сообщают об использовании одностадийного синтеза таких композитов. Образцы были фотокаталитически активны, авторы предположили формирование гетероструктур анатаз/брукит. Метод, описанный в [60], по существу представляет собой модифицированный золь-гель синтез из алкоксидов титана для получения материала, имеющего матрицу анатаз/брукит [11, 12, 49]. Материал меняет свою структуру от аморфной на основе  $\text{TiO}_2$  до нанокристаллической с фазовым составом анатаз/брукит и значительной концентрацией углеродсодержащей компоненты [60]. Как отмечалось уже в разделе 1.7 литературного обзора, превращение из аморфного состояния в анатаз/брукитную нанокристаллическую структуру реализуется при различных способах активации: термической [49], ультразвуковой [12], микроволновой [60], а также варьированием изменения соотношения реагентов и остаточных групп C-H в продукте [11, 12].

В связи с вышесказанным, для синтеза композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$  с анатаз/брукитной матрицей (в виде смеси или с гетероструктурами) может представлять воздушных термолиза органических углерод-содержащих прекурсоров титана, проведенный при умеренных температурах. При термолизе в инертной атмосфере, как показано ранее, формируются композиты  $\text{TiO}_2/\text{C}$ , но с матрицей анатаза [11, 76]. Образование кристаллических фаз в этом методе синтеза активируется протеканием реакции разложения прекурсора и ее термическими реакциями. Одним из самых распространенных углерод-содержащих прекурсоров является гликолят титана  $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$ , который используется для получения различными методиками наночастиц и наноструктурированных материалов со структурой анатаз, анатаз/рутил и анатаз/брукит различной морфологии [73, 77, 78, 79]. При использовании

методики воздушного термолиза до последнего времени авторы обращали внимание на стадии с повышенными температурами  $T \geq 500^\circ\text{C}$  и сообщали о получении наноструктурированных материалов с кристаллической структурой анатаза или анатаз/рутила [73, 77, 78, 79]. Вместе с тем, согласно этим работам в диапазоне умеренных  $300\text{--}400^\circ\text{C}$  продукт термолиза содержит аморфную фазу, а при  $400^\circ\text{C}$  обнаруживаются следы анатазной структуры. Таким образом, актуальным является систематическое структурно-спектроскопическое исследование продуктов термолиза при промежуточных умеренных температурах, и выяснение корреляций между содержанием остаточной углеродной компонентой, фазовым составом и кристаллическостью.

Проведенный литературный обзор показывает, что  $\text{TiO}_2$  с анатаз/брукитной матрицей и трехфазные композиты: анатаз/брукит/ $\text{CdS}$  и анатаз/брукит/углерод являются перспективными материалами в качестве фотокатализаторов и фотоанодов, а для улучшения сепарации носителей заряда необходимо формирование гетероструктур анатаз/брукит, анатаз/брукит/ $\text{CdS}$  и анатаз/брукит/углерод с четкой межкристаллитной границей. Установлено, что двухфазный композит  $\text{TiO}_2$  с анатаз/брукитной матрицей формируется в результате структурно-фазовых превращений из рентгеноаморфного  $\text{TiO}_2$  при различных методах активации (ультразвук, температура) и с использованием углеродсодержащих прекурсоров. Вместе с тем, необходимо комплексное структурно-спектроскопическое исследование композитов  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ , полученных прямым золь-гель методом со стадией старения, так как для них не установлено влияние добавки  $\text{CdS}$  и условий синтеза на протекание этого превращения и формирование композитов с богатой брукитом анатаз/брукитной матрицей. Нет данных о формировании гетероструктур, не выяснены термодинамические модели их образования, и их влияние на эффективность сепарации носителей.

Для получения композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$  с анатаз/брукитной матрицей актуальным представляется изучение структурно-спектроскопических свойств продуктов низкотемпературного воздушного термолиза углерод-содержащих прекурсоров титана, а именно, гликолята титана. Нет никаких литературных данных о возможности синтеза подобных композитов этим методом, обладающим явным преимуществом с точки зрения сложности исполнения, по сравнению с трудоемкими многоэтапными методиками, обеспечивающими контролируемое формирование гетероструктур. Необходимо выяснить влияние параметров термолиза и углеродной остаточной компоненты на структурно-фазовые превращения, образование гетероструктур, благоприятствующих сепарации носителей, и на их фотоэлектрохимические свойства.

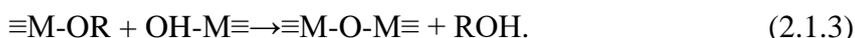
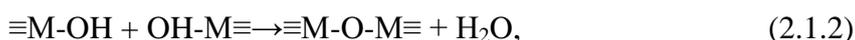
## ГЛАВА 2. СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Методы синтеза образцов

#### 2.1.1 Синтез чистого диоксида титана золь-гель методом.

В данной работе нанокристаллический диоксид титана был синтезирован низкотемпературным (ниже 100 С°) золь-гель методом в нейтральной среде. В качестве предшественника TiO<sub>2</sub> использовался *пара*-бутоксид титана (IV) Ti(OBu)<sub>4</sub> в количестве 3.4 г. [80]. Смешение Ti(OBu)<sub>4</sub> с водой проводили путем медленного добавления 10 мл H<sub>2</sub>O к Ti(OBu)<sub>4</sub> при комнатной температуре [80]. Соотношение каждого компонента варьировалось в пределах 30%.

На первом этапе бутоксид титана (IV) Ti(OBu)<sub>4</sub> трансформируется в золь, который далее переходит в гель. Это преобразование включает два основных типа реакций гидролиз и конденсация (реакция 2.1.1 и 2.1.2-2.1.3) [81, 82]:



Во время гидролиза (реакция 2.1.1) алкоксидные группы -OR бутоксида титана вступают во взаимодействие с молекулами воды с образованием связей  $\equiv\text{M-OH}$  (где M - Ti), или с образованием частично гидратированных мономеров  $\text{M}[(\text{OH})_h(\text{H}_2\text{O})_{6-h}]^{4-h}$ .

Процесс конденсации сопровождается двумя параллельными реакциями: соединение двух гидроксированных частиц Me-OH, приводящее к образованию M-O-M связи и выделению воды, реакция 2.2; взаимодействие между гидроксидом и алкоксидом, ведущее к образованию связи M-O-M и выделению спирта, реакция 2.3.

На втором этапе гель, полученный в результате реакций 2.1–2.3, старили при температуре кипения дисперсионной среды  $T = 92 \pm 1$  °С с различным временем старения (0, 1, 3, 4 часа). Далее гель подвергался центрифугированию в различных средах (H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O и C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) с целью удаления оставшихся органических соединений.

Последний этап представляет собой сушку на воздухе при  $T = 120$  °С в течении 240 мин.

### 2.1.2 Получение композитов CdS/TiO<sub>2</sub>

Допирование диоксида титана сульфидом кадмия проводилось методом прямого гидролиза *in situ* (методика и синтез Кожевниковой Н.С.). Основные этапы синтеза TiO<sub>2</sub>/CdS приведены на рисунок 2.1. [16].

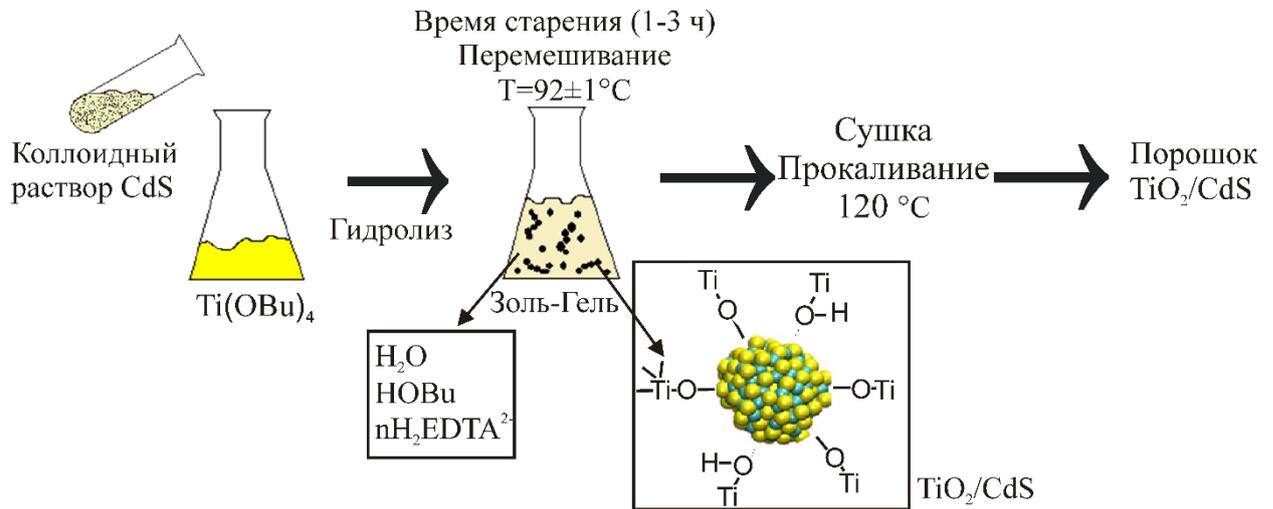


Рисунок 2.1 – Схема синтеза композитов TiO<sub>2</sub>/CdS [16].

К взвешенному количеству *n*-бутоксид титана (IV) медленно прикапывали водный раствор коллоидных частиц CdS. Раствор нагревали до температуры кипения геля, как и в случае синтеза TiO<sub>2</sub>, в течение 1–4 ч. Растворитель выпаривали до получения аморфного желтоватого гелеобразного порошка. Для удаления оставшейся органики порошок был центрифугирован при 18000 оборотах в минуту в течение 10 минут, и высушен на воздухе при 120 С° в течение 3 часов. [16].

### 2.1.3 Синтез композита TiO<sub>2</sub>/C

Для синтеза композитов TiO<sub>2</sub>/C использовался гликолят титана, полученный сольвотермическим методом по общей реакции 2.1.4 (методика и синтез Красильникова В.Н.) [76]:



В качестве реагентов выступали: тетрабутоксид титана Ti(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>), и этиленгликоль HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, взятые в объемном соотношении 1/1–1/5. Смесь нагревали в стеклянном сосуде

при 150 °С до образования белого осадка гликолята титана. После охлаждения до комнатной температуры непрореагировавший этиленгликоль отделяли от твердого остатка вакуумной фильтрацией и промывали ацетоном. Полученный порошок гликолята титана высушивали при 50 °С на воздухе в течение 1 часа. Для получения углеродсодержащего композита TiO<sub>2</sub>/C, порошок Ti(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> нагревали на воздухе при температурах 300–450 °С в течение 2 ч. Далее проводили дополнительные отжиги в инертной или воздушной атмосфере при температурах 350, 400 и 450 °С.

## 2.2 Методы исследования

### 2.2.1 Рентгеновская дифракция

Фазовый состав и размеры кристаллитов синтезированных образцов определяли методом рентгеновской дифракции. Дифракционные спектры получены с использованием автоматического дифрактометра MAXima-X XRD-7000 (“Shimadzu”, Япония), излучение CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), шаг по углу  $2\theta$ -0.03°, время выдержки в точке – 10 с. В качестве внешнего стандарта использовали поликристаллический кремний ( $a = 5,43075 (5) \text{ \AA}$ ). Объемные доли и структурные характеристики составляющих фаз оценивали с использованием программного пакета PCW 2.4.

### 2.2.2 Просвечивающая электронная микроскопия.

#### Дифракция электронов

Локальный фазовый анализ и кристаллическую структуру образцов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии. Изображения высокого разрешения и дифракционные картины электронов были получены на микроскопах JEM-2100 и JEM-200 CX (JEOL, Япония) с приставкой для энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX). Для микроскопических исследований порошки диспергировали в ванне с изобутиловым спиртом путем ультразвукового перемешивания; затем осадки наносились на медную сеточку, покрытую тонкой углеродной пленкой с отверстиями порядка нескольких микрон. Для моделирования картин электронной дифракции и определения оси зоны использовалось программное обеспечение CaRIne Crystallography 4.0. Анализ высокоразрешающих изображений и построение соответствующих картин FFT (Fast Fourier Transformation - быстрое Фурье преобразование) были выполнены с помощью программного пакета Digital Micrograph.

Межплоскостные расстояния решетки рассчитывали по формуле:

$$R = \frac{\lambda L}{d}, \quad (2.2.1)$$

где –  $R$  радиус дифракционного кольца;  $\lambda$  – длина волны электронного пучка;  $L$  – расстояние от образца до камеры;  $d$  – межплоскостное расстояние.

Для того, чтобы определить постоянную прибор ( $\lambda L$ ), получали дифракционную картину со стандартного образца. В качестве стандарта использовалась пленка термически напыленного алюминия.

Теория наблюдения изображений плоскостей решетки кристаллитов [83, 84] была использована для анализа локального окружения частиц CdS кристаллитами анатаза и брукита. Согласно этой теории, вероятность обнаружения семейства осей зон  $[uvw]$  определяется соотношением:

$$P_{uvw} = \frac{2\alpha_{2max}\alpha_{1max}}{\pi \sin\varphi} * n, \quad (2.2.2)$$

где  $\alpha_{1max}$  и  $\alpha_{2max}$  – полуширины зоны видимости для плоскостей  $h_1k_1l_1$  и  $h_2k_2l_2$  соответственно, которые принадлежат оси зоны  $[uvw]$ ;  $\varphi$  угол пересечения плоскостей  $h_1k_1l_1$  и  $h_2k_2l_2$  или соответствующих полос решетки; и  $n$  – кратность зоны. Полуширина полосы видимости зависит от межплоскостного расстояния для плоскостей  $hkl$  ( $d_{hkl}$ ); «коэффициент видимости» принимался порядка единицы.

### 2.2.2 Рамановская микроспектроскопия

Метод КР-микроспектроскопии использован для исследования неоднородности структуры в микроскопическом масштабе, фазового состава, структурного совершенства и фотолюминесцентных свойств образцов. Спектры получены на спектрометрах Horiba LabRAM HR800 (“Horiba”, Япония) и InVia Reflex (Renishaw, Великобритания) с размером пятна лазера около 1 мкм и спектральным разрешением 1 см<sup>-1</sup>. Регистрация спектров и эффектов фотолюминесценции проводилась при возбуждении лазером с длинами волны 480, 514, 532, 633 и 785 нм с различным временем экспозиции (от 10 до 40 сек/в точке). Значение дифракционной решетки составляло 1800 шт/мм и 1200 шт/мм. Спектры комбинационного рассеяния и фотолюминесценции анализировали методом многопиковой гауссовой аппроксимации с использованием пакета программ «Peakfit v 4.11».

### 2.2.3 Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасные спектры образцов регистрировали на ИК-фурье-спектрометре Vertex 80 (Bruker, Германия) с использованием MVP-Pro ATR Accessory с кристаллом алмаза (Harrick, США) в интервале 4000–400 см<sup>-1</sup>.

### 2.2.4 Метод сканирующей электронной микроскопии

Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) был использован для определения морфологии образцов. Измерения проводились на микроскопе JEOL JSM 6390 LA при ускоряющем напряжении 10 и 15 кВ с увеличением 4000.

### 2.2.5 Термогравиметрический и термический анализ

Термогравиметрический и термический анализ был выполнен на калориметрической установке Setsys Evolution 1750 (Setaram, Франция) при нагревании на воздухе со скоростью 10 °С/мин.

### 2.2.6 Элементный анализ

Для определения влияния углерода на структурные свойства TiO<sub>2</sub> матрицы, был выполнен химический анализ на свободный и общий углерод в продукте термолиза с помощью газоанализатора METAVAC-CS-30. Общее содержание углерода измерялось путем оценки количества углекислого газа, образующегося при сжигании образцов в токе кислорода. Содержание свободного углерода определяли в твердом остатке, полученном при взаимодействии образцов со смесью 40 мл HF + 1 мл HNO<sub>3</sub>. Остаток предварительно 3-кратно промывали водой и упаривали, окончательно просушивали при температуре 110°С.

### 2.2.7 Спектроскопия диффузного отражения

Оптические свойства образцов исследовали методом спектроскопии диффузного отражения. Измерения проводили на спектрофотометре UV-3600 (“Shimadzu”, Япония) с использованием BaSO<sub>4</sub> в качестве стандарта в диапазоне длин волн 250-700 нм. Полученные спектры были преобразованы и представлены в виде функции Кубелка-Мунка:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}, \quad (2.2.3)$$

где R – коэффициент отражения; F – величина, пропорциональная коэффициенту оптического поглощения. Для определения оптической щели и оценки ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) использовалась формула Тауца:

$$(F(R) \cdot (h\nu))^{1/n} = B \cdot (h\nu) - E_g \quad (2.2.4)$$

и строилась графическая зависимость  $(F(R) \cdot (h\nu))^{1/2}$  от энергии возбуждения ( $h\nu$ ) [38]. Для TiO<sub>2</sub>, как непрямозонного полупроводника, использован показатель n, равный двум. Участок на графике, соответствующий линейной зависимости (2.2.4), экстраполировался на ось абсцисс, а точка пересечения линии с осью соответствовала значению оптической щели ( $E_g$ ) и рассматривалась как оценка ширины запрещенной зоны образца.

### 2.2.8 Метод фотолюминесценции

Для оценки интенсивности излучательной рекомбинации в образцах были получены спектры фотолюминесценции методом синхронной регистрации с помощью монохроматора МДР-204 («ЛОМО-Фотоника», Россия) и счетчика фотонов на базе фотоумножителя P928 («Хамамацу», Япония). В качестве внешнего источника возбуждения использовалась ксеноновая лампа GLORIA – X500A (Zolix Instruments, Китай). Дифракцию второго порядка устраняли с помощью соответствующих оптических фильтров. Спектры записывались в диапазоне длин волн 450–700 нм со скоростью 60 нм/мин при длине волны возбуждения 390 нм.

### 2.2.9 Определение потенциала разомкнутой цепи

Для оценки типа проводимости исследуемых образцов были проведены измерения потенциала разомкнутой цепи в темноте и при освещении (“OCP-OCP illuminated” [85]). Измерения проводились на потенциостате П-45Х («Электрохимические приборы», Россия) в трехэлектродной ячейке. Рабочий электрод (РЭ) – стекло ИТО (проводящее стекло - оксид индия и олова, Sigma Aldrich), покрытое исследуемым порошком; противоэлектрод (ПЭ) – Pt; электрод сравнения (ЭС) – Ag/AgCl. Водный электролит - KNO<sub>3</sub> с концентрацией 0.1 М. Для облучения образцов использовался светодиод с длиной волны 365 нм и мощностью света 170 ± 10 мВт/см<sup>2</sup>.

### 2.2.10 Спектроскопия преобразования падающего фотона в ток электрохимической ячейки

Фотоэлектрохимические свойства синтезированных композитов были протестированы с использованием спектроскопии преобразования падающего фотона в ток (IPCE – incident-photon-to-current-efficiency). В этом методе измеряется плотность тока в электрохимической ячейке при освещении полупроводникового электрода светом с заданной длиной волны, мощностью и при заданном потенциале [85]. Измерения были проведены на установке SCS10-PEC (Zolix Instruments Co, Китай). Установка оснащена ксеноновой лампой Gloria-X500A/B, монохроматором/спектрометром Omni-λ300, электрохимической рабочей станцией CHI600E и темной камерой с электрохимической ячейкой и с возможностью освещения монохроматическим пучком (рисунок 2.2). Для измерений фототока использовалась трехэлектродная ячейка, где рабочий электрод (фотоанод) – проводящее прозрачное предметное стекло ИТО, покрытое порошком TiO<sub>2</sub>/C и ПВДФ-поливинилиденфторидом (PVDF) в качестве связующего; противоэлектрод (ПЭ) – Pt и электрод сравнения (ЭС) – Ag/AgCl. Приложенный потенциал составлял 800 мВ относительно ЭС [86]. В ряде работ было показано,

что ПВДФ является хорошим носителем для  $\text{TiO}_2$  и не влияет на его оптические и фотокаталитические свойства [87]. Раствор электролита – 0,1 М  $\text{KNO}_3$ . Значение потенциала на рабочем электроде было выбрано после предварительных экспериментов, где потенциал варьировался в диапазоне от 0 и до 1000 мВ; в области значений около 800 мВ положение пика IPCE показывает максимальное смещение в область повышенных длин волн. Фототок регистрировался при облучении в диапазоне от 300 нм до 480 нм с шагом 2.5 нм и выдержкой в точке 10 сек.

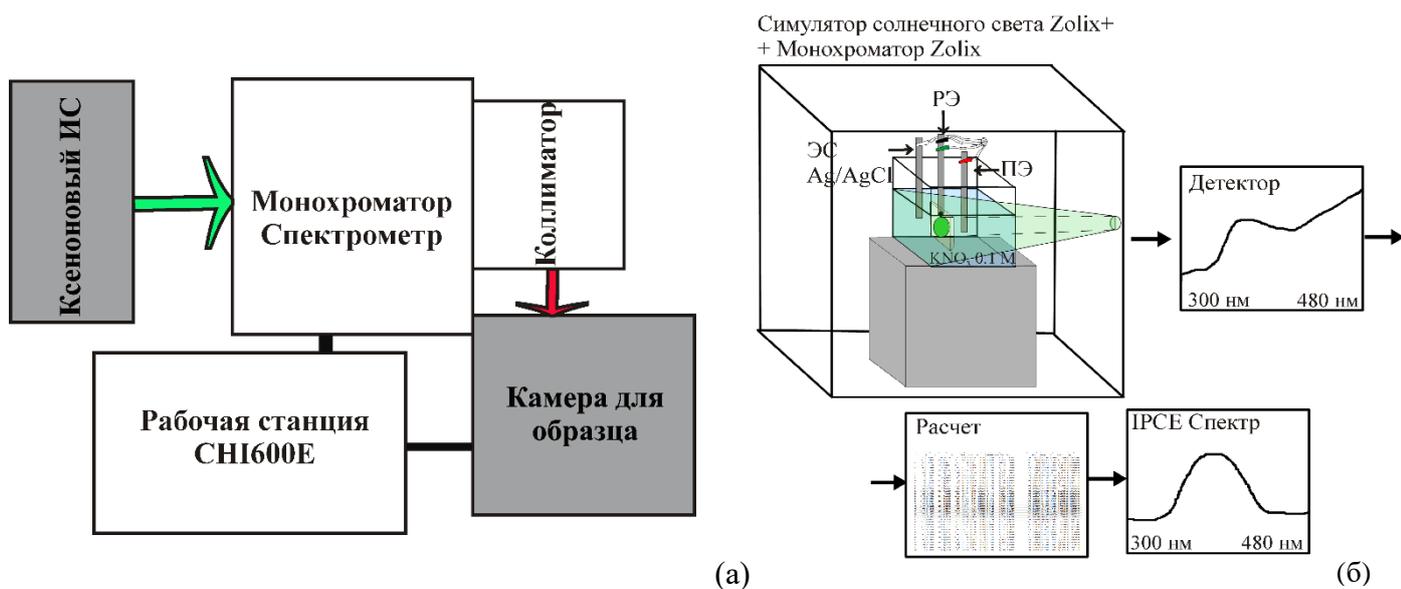


Рисунок 2.2 – (а) общая схема системы «SCS10-PEC»; (б) Порядок получения спектров IPCE.

Для изготовления фотоанода использовано проводящее ИТО стекло с размерами 20 x 20 мм (Sigma-Aldrich), (рисунок 2.3). Для того чтобы нанести покрытие на ИТО стекло, исследуемый порошок (0.01 г) смешивался с 0.05 мл 5% раствором ПВДФ в N-метилпирролидоне (рисунок 2.3). Покрытие наносилось на проводящее ИТО-стекло с использованием аппликатора Доктор Блейд (Gelon LIB Group, Китай), затем для удаления

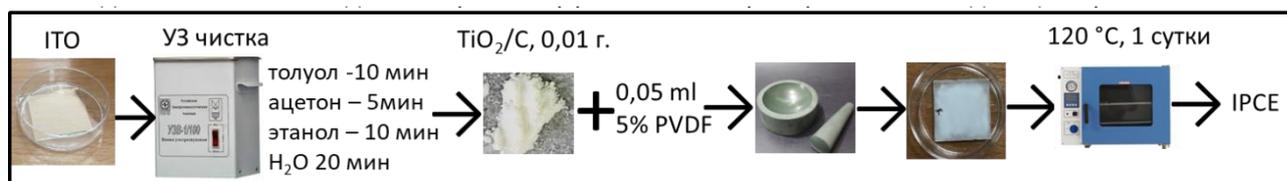


Рисунок 2.3 – Подготовка стекол ИТО для измерения эффективности преобразования падающего фотона в ток.

растворителя (N-метилпирролидона) проводилась сушка при 120 °С в течение одних суток. Толщина покрытия в среднем составляла до 20 мкм, то есть приблизительно в два раза превышала размеры синтезированных микросфер композита TiO<sub>2</sub>/C. В готовом покрытии массовое соотношение тестируемого порошка (TiO<sub>2</sub>/C) и ПВДФ составляло около 4:1; объемное около 2:1.

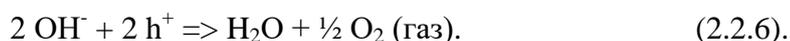
Для расчета IPCE использовалось стандартное выражение, определяющее соотношение числа электронов, вышедших в цепь ячейки, к числу падающих фотонов:

$$IPCE (\%) = \frac{I(\lambda)}{P(\lambda)} \times \frac{hc}{e\lambda} = \frac{I(\lambda)}{P(\lambda)} \times \frac{1239.8}{\lambda}, \quad (2.2.5)$$

где  $I(\lambda)$  – плотность фототока (А·см<sup>-2</sup>),  $P(\lambda)$  – откалиброванная мощность светового пятна при заданной длине волны (Вт·см<sup>-2</sup>),  $\lambda$  – длина волны падающего света (нм) [85]. Для того чтобы определить мощность падающего излучения  $P(\lambda)$ , предварительно были проведены измерения спектральной мощности пучка лампы Gloria-X500A/B Xenon с использованием датчика мощности света (Standa, Литва) и получена калибровочная кривая (А/Вт) спектрального отклика детектора. Перед каждым измерением образца снималась зависимость тока детектора  $I_d(\lambda)$  от длины волны, и рассчитывалась мощность падающего излучения.

### 2.2.11 Метод импедансной спектроскопии. Определение удельного тока обмена фотоактивной добавки

Для определения удельного тока обмена порошков использовался метод импедансной спектроскопии и оригинальная методика, запатентованная ИХТТ и ИВТЭ УрО РАН [88]. Фотостимулированный электролиз воды (реакция 2.2.6) реализован в оригинальной трех-электродной электрохимической ячейке со щелочным электролитом (КОН 1 моль) и рабочим идеально-поляризуемым (никелевым) электродом с фотоактивной добавкой (рисунок 2.4) [88]. Реакция на рабочем электроде в присутствии фотоактивной добавки (фотоаноде) идет с участием фотогенерированных дырок и приводит к выделению кислорода:



Ключевой частью ячейки является электродный блок. В корпусе блока из изолирующего материала тефлон зафиксированы никелевые рабочий электрод (2, рисунок 2.4 а) и электрод сравнения (1, рисунок 2.4 а); блок имеет вертикальный канал для облучения участка рабочего электрода. Электродный блок является разборным, что позволяет заменять части рабочего электрода (в, г, рисунок 2.4 б), предназначенные для нанесения фотоактивного порошка. Сменная часть рабочего электрода полностью погружена в электролит и представляет собой «сэндвич» (никелевая сетка/никелевая фольга/никелевая сетка). Тонкий слой фотоактивного

порошка равномерно распределяется по облучаемой части сэндвича. Лист никелевой фольги, размещенный по периметру ячейки, служит противэлектродом. Перед проведением экспериментов незаменимые части никелевых электродов промываются раствором КОН. При каждой замене никелевых сеток и фольги их очищали при напряжении 1 В в электролите 1М КОН [89]. Условия очистки фольги и сеток проконтролированы циклическим вольтамперметрическим тестом на полярографе РУ-1 (Россия).

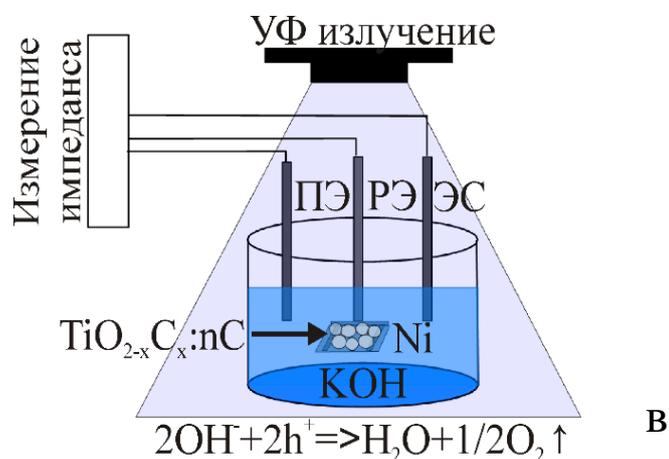
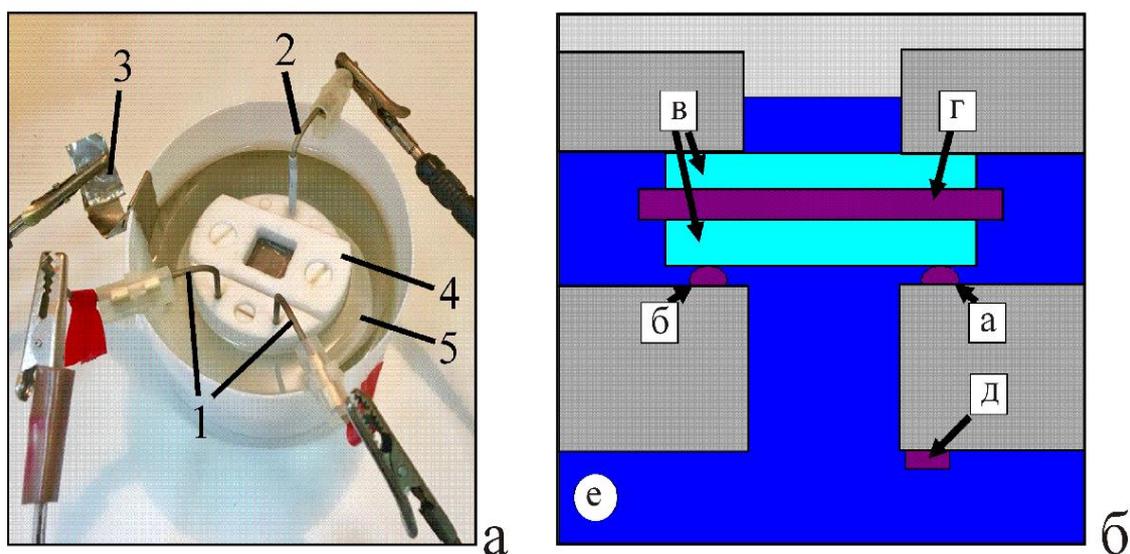


Рисунок 2.4 – (а) Фотоизображение трехэлектродной ячейки: 1, 2, 3 - никелевые электроды: сравнения, рабочий и противэлектрод, 4 - «электродный блок», 5 - электролит (KOH). (б) Схема поперечного сечения «электродного блока»: а, б и в, г – незаменимые и заменяемые части рабочего электрода (в-никелевые сетки, г - никелевая фольга), д - электрод сравнения, е - электролит. (в) Схема фотоэлектрохимического (ФЭХ) разложения воды, реализованного в трех-электродной ячейке с фотоактивной добавкой [88].

Измерения спектров импеданса электрохимической ячейки выполнены на приборе Z-350 (Elins, Россия) в диапазоне частот от 0.1 Гц до 10 КГц с сигналом возбуждения 20 мВ. До и после импеданс-эксперимента потенциалы электродов были измерены относительно электрода сравнения Ag/AgCl. Для облучения использована ультрафиолетовая лампа с мощностью 15 Вт (около  $2 \text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$ ) и длиной волны 253 нм. Лампа дневного света со средней мощностью  $2 \text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$  была использована как источник света в видимой области.

Для определения удельного тока обмена фотоактивной добавки для каждого образца импеданс-спектры снимались для трех навесок с различной массой, и строилась зависимость значения удельной проводимости (обратного поляризационного сопротивления) фотоактивной добавки от массы.

### 2.2.12 Метод БЭТ

Для определения проводимости поляризационного процесса на единицу поверхности ( $Y$ ) необходимо знать удельную площадь поверхность порошка. Удельная площадь поверхности образцов была рассчитана из изотерм адсорбции в модели Брунауэра-Эммета-Теллера (метод БЭТ). Модель Барретта-Джойнера-Халенда (метод ВЖН) использовалась для описания пористости объектов из изотермы десорбции, полученной с помощью микрокристаллического анализатора Gemini VII 2390.

## ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

### 3.1 Структурные, спектроскопические, люминесцентные и фотоэлектрохимические свойства порошка $\text{TiO}_2$ , синтезированного золь-гель методом

Основной материал главы изложен в работах:

1. Low-temperature sol-gel synthesis and photoactivity of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  with the anatase / brookite structure and an amorphous component / N.S. Kozhevnikova, E.S. Ul'yanova, E.V. Shalaeva et. al. // Kinet. Catal. – 2019. – V. 60. – № 3. – P. 325-336.

2. Near-IR photoluminescence and structural properties of  $\text{TiO}_2$  powders with nanocrystalline anatase/brookite matrix / E.S. Ulyanova, E.V. Shalaeva, Y.S. Ponosov et. al. // Nanosystems: Physics. Chemistry, Mathematics. – 2022. – V. 13. – № 4. – P. 445–455.

В главе представлены структурно-фазовые и спектроскопические характеристики порошков  $\text{TiO}_2$ , синтезированных золь-гель методом и отожженных в кислороде, чтобы в дальнейшем сопоставить их с характеристиками композитов  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ , синтезированных по аналогичной золь-гель методике, и композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$ , синтезированных методом термолиза. Выявлены корреляции структурных характеристик  $\text{TiO}_2$  порошков с их фотолюминесцентными и фотоэлектрохимическими свойствами. Структурные и спектроскопические свойства исследованы рентгеновской порошковой дифракцией, просвечивающей электронной микроскопией и Рамановской спектроскопией.

#### 3.1.1 Образование анатаз/брукитной матрицы в золь-гель образцах $\text{TiO}_2$ : влияние времени старения геля и температуры отжига

Рисунок 3.1.1 а демонстрирует спектры рентгеновской дифракции не модифицированного  $\text{TiO}_2$ , полученного путем гидролиза тетрабутоксид титана в воде с различным временем старения геля при температуре кипения смеси (0, 1, 4 часа) и температурой отжига 120 °С. Согласно данным порошковой рентгеновской дифракции (рисунок 3.1.1 а), образец  $\text{TiO}_2$  при времени старения геля 0 часов демонстрирует рентгено-аморфное состояние [90]. Термическое старение геля приводит к образованию кристаллических фаз, и содержание аморфной фазы уменьшается за счет двух фазовых превращений из аморфного диоксида титана в анатаз и брукит. Фаза брукита однозначно идентифицируется дифракционной линией (211), которая не совпадает ни с одним дифракционным отражением анатаза (рис. 3.1.1 а). Разложение дифракционных линий (101) анатаза и (210), (111) и (211) брукита для порошков, полученных при времени старения геля 1 ч. и 4 ч. (рисунок 3.1.2), показывает, что наиболее полное фазовое превращение аморфного диоксида титана в

кристаллические фазы достигается спустя 4 часа (рисунок 3.1.2 а). В образце, полученном при 1 часе, присутствует небольшое содержание аморфной компоненты (рисунок 3.1.2 б).

По результатам разложения рентгеновских спектров в пакете Powder Cell Diffraction - PCW.2.4, для образцов со временем старения 1 и 4 часа и последующим отжигом при 120 °С средний размер кристаллитов составляет 7–8 нм для обеих фаз, таблица 3.1.1. Полнопрофильный анализ (PCW 2.4) спектров в рамках двухфазной модели, дает фазовый состав 33% брукита/67% анатаза для отжига при 120°С и времени старения 4 ч. Полученные данные хорошо согласуются с результатами моделирования рентгенографических спектров в приближении Дебая [80], согласно которому образцы имеют фазовый состав 25% брукита/ 75% анатаза. Присутствие брукитной и аморфной фаз в образцах подтверждается просвечивающей электронной микроскопией. Рисунок 3.1.3 (а) демонстрирует характерную электронно-дифракционную картину, полученную с конгломератов частиц  $\text{TiO}_2$ , отожженных при 120 °С. На электронограмме наблюдаются несколько уширенные дебаевские кольца, соответствующие нанокристаллической структуре без какой-либо текстуры. Все дифракционные отражения проиндексированы фазой анатаза, за исключением одного малоинтенсивного дебаевского кольца

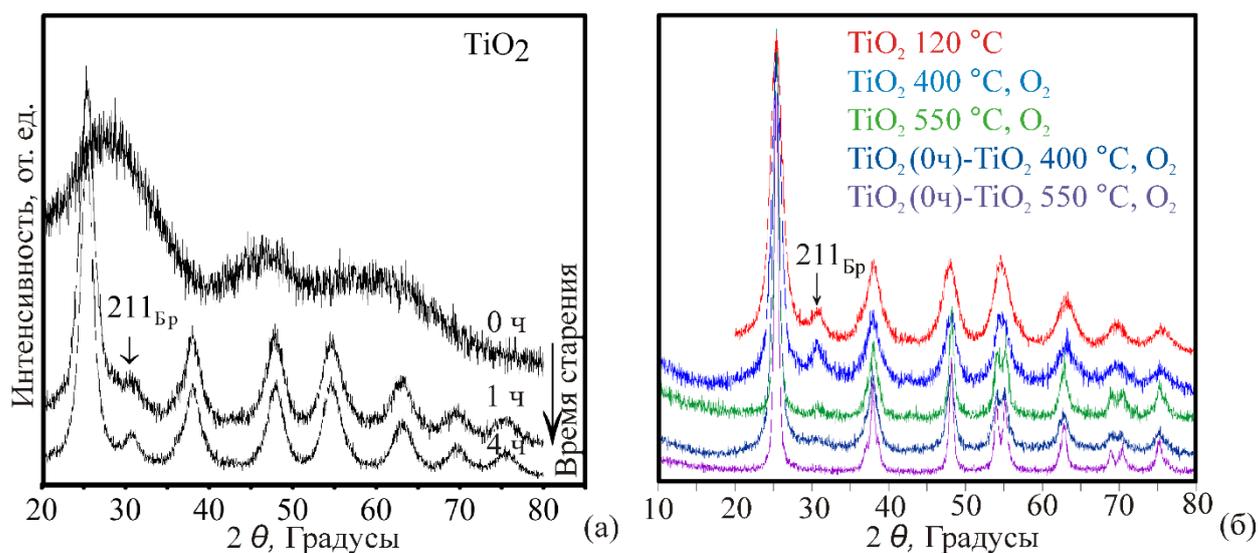


Рисунок 3.1.1 – Рентгеновские спектры для порошков  $\text{TiO}_2$ , синтезированных с различным временем старения при температуре кипения: 0, 1, 4 часа (а), и образцов с последующим отжигом в кислороде при температуре 400, 550 °С (б).

с межплоскостным расстоянием 0.29 нм, соответствующего рефлексу (211) брукитной фазы. На рисунке 3.1.3 (в) приведено высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение конгломерата частиц  $\text{TiO}_2$ , демонстрирующее аморфно-нанокристаллическую структуру с

размерами областей кристаллитов до 6–7 нм. На вставке приведено изображение наночастицы брукита с характерным межплоскостным расстоянием  $d_{(211)} = 0.29$  нм.

При последующем отжиге при температуре 400 °С в кислороде фазовый состав состаренных образцов (богатых брукитом) существенно не изменяется (Рисунок 3.1.1 б). Содержание брукита уменьшается до 15–12 % при температуре отжига 550 °С, таблица 3.1.1.

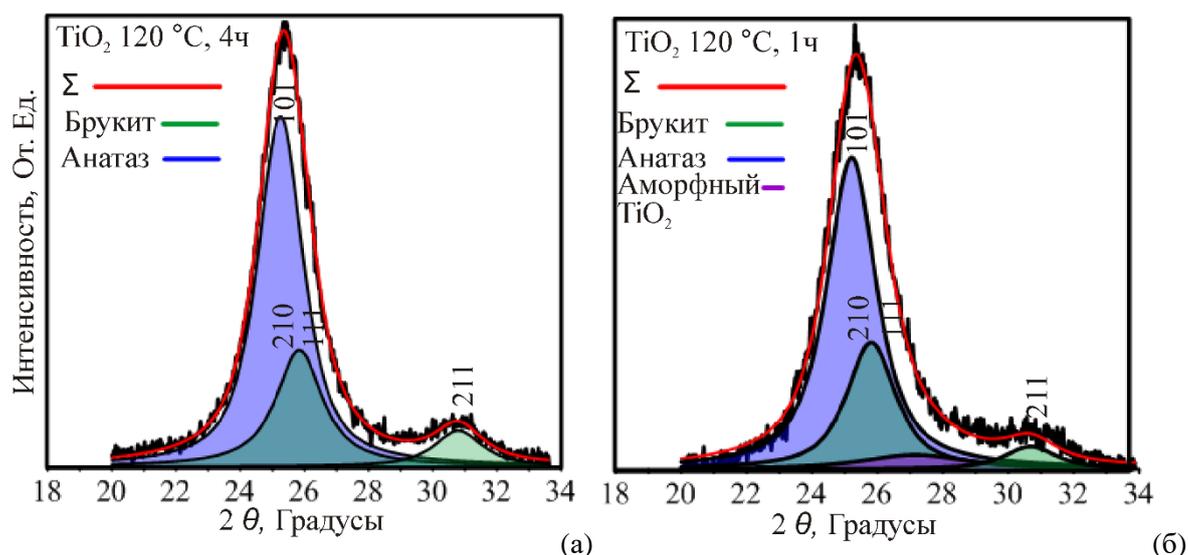


Рисунок 3.1.2 – Разложение рентгеновских спектров для  $\text{TiO}_2$ , синтезированного при времени старения геля 4 часа (а), и при 1 часе (б)

Для образцов богатых брукитом, рост температуры отжига ведет к увеличению размеров кристаллитов анатаза до 10 и 15 нм, брукита до 12.5 и 17 нм при температурах отжига 400 °С и 550 °С соответственно. Удельная поверхность, определенная методом БЭТ, уменьшается с 245  $\text{м}^2/\text{г}$  ( $\text{TiO}_2$  120 °С) до 140  $\text{м}^2/\text{г}$  ( $\text{TiO}_2$  120 °С + 400 °С,  $\text{O}_2$ ) и до 115  $\text{м}^2/\text{г}$  ( $\text{TiO}_2$  120 °С + 550 °С,  $\text{O}_2$ ). Микронапряжения, характеризующие степень дефектности, последовательно падают от 0.63 до 0.6 (400 °С) и 0.08 % (550 °С) для анатаза, и от 0.63 до 0.39 (400 °С) и 0.15 % (550 °С) для брукита. Объем элементарной ячейки снижается для анатаза и растет для брукита, стремясь к эталонным значениям. Для отожженного брукита отклонение от эталонного объема элементарной ячейки составляет незначительные значения: 0.5% для температуры отжига 400 °С и 0.2% для 550 °С. Для не состаренных образцов при отжигах 400 и 500 °С преимущественным является превращение аморфное состояние  $\rightarrow$  анатаз, и доля брукита не превышает 3 %.

Можно рассматривать несколько возможных причин резкого падения содержания брукита в отсутствии стадии термического старения геля. Первое, в рамках теории

формирования различных полиморфов  $\text{TiO}_2$  в процессе гидролиза, развитой в работе [71], можно предположить, что подавление формирования брукитной структуры в несостаренной аморфной фазе связано с различными значениями так называемого “гидролизного соотношения”  $h$  для мономеров  $\text{Ti}[(\text{OH})_h(\text{H}_2\text{O})_{6-h}]^{4-h}$ . Для образцов, не испытывавших стадии термического старения, можно предполагать меньшее значение гидролизного соотношения, чем для образцов со стадией старения. В соответствии с [71], для формирования брукитной фазы требуются большие значения гидролизного соотношения, чем структуры анатаза. Второе, присутствие избыточного количества алкоксидных групп (-OR) в несостаренном аморфном

Таблица 3.1.1 Структурные характеристики, определенные из разложения рентгеновских спектров в пакете powder cell PCW.2.4, для образцов со временем старения 4 часа и последующим отжигом при 120 °C, 400 °C ( $\text{O}_2$ ) и 550 °C ( $\text{O}_2$ ).

Структурные свойства		$\text{TiO}_2$ эталон	$\text{TiO}_2$ 120 °C	$\text{TiO}_2$ 120 °C +400 °C, $\text{O}_2$	$\text{TiO}_2$ 120 °C +550 °C, $\text{O}_2$
Фазовый состав брукит/анатаз(%)			33 /67	31/ 69	17 / 83
<b>Анатаз</b>					
Размер кристаллитов, нм			7.5(±0.4)	10(±0.5)	15(±0.8)
Параметры ячейки, нм	a	3.785	3.804(3)	3,796(3)	3.786(3)
	b	9.514	9,458(7)	9,481(7)	9.511(7)
Объем элементарной ячейки		136.3	136.8(3)	136.6(3)	136.4(3)
Микронапряжения, %			0.6	0.6	0.1
<b>Брукит</b>					
Размер кристаллитов, нм			8.0 (±0.4)	12(±0.5)	17(±0.8)
Параметры ячейки, нм	a	5.135	5,207(4)	5,211(4)	5.151(4)
	b	9.166	9,066(7)	9,066(7)	9.127(7)
	c	5.436	5,355(4)	5,384(4)	5.443(4)
Объем элементарной ячейки		255.8	252.8(6)	254.4(6)	255.9(6)
Микронапряжения, %			0.6	0.4	0.2

состоянии может препятствовать росту кристаллических зародышей брукита. Есть ряд работ, указывающих на связь между содержанием углеродсодержащих радикалов и кристаллизацией брукита [14, 64].

Из HRTEM изображений образцов, отожженных при высоких температурах, ОКР для кристаллитов анатаза составляет 13–16 нм, и электронная дифракция (Рисунок 3.1.3 б) демонстрирует более узкие дебаевские кольца с точечными рефlekсами. Рост среднего размера кристаллитов наблюдается и для брукита. На электронно-дифракционных картинах обнаруживается не только узкое дебаевское кольцо (211), но и менее интенсивное кольцо (221), также принадлежащее брукиту, что указывает на рост размера кристаллитов и на тенденцию роста степени структурного совершенства для брукитной фазы при отжигах 400 и 500 °С в кислороде.

Таким образом, показано, что стадия термического старения геля при гидролизе тетрабутоксид титана в воде приводит к фазовому превращению из аморфного состояния в

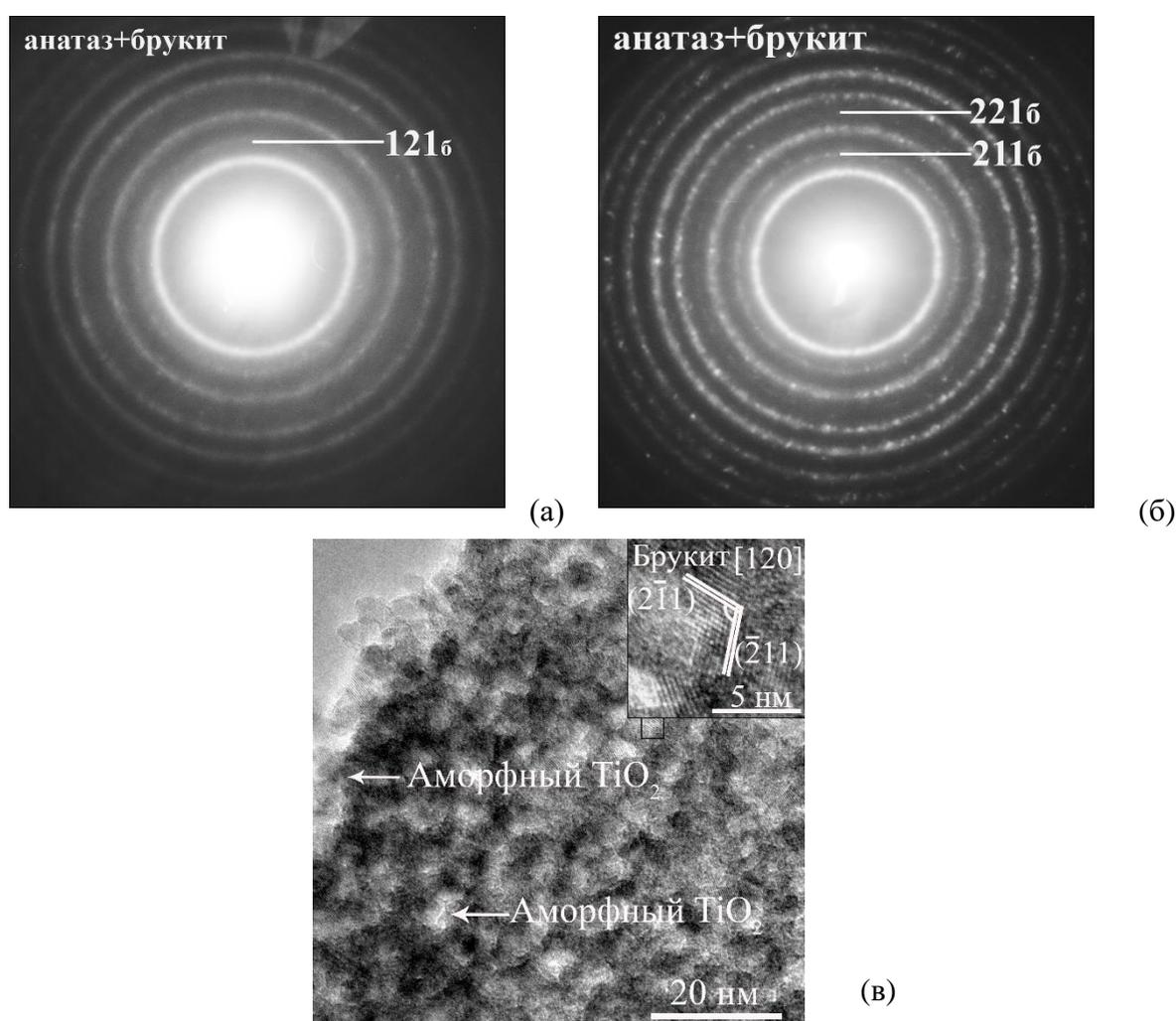


Рисунок 3.1.3 – (а, б) Электронно-дифракционные картины наноструктурированного агрегата TiO<sub>2</sub> (а – анатаз, б – брукит), отожженного при температуре 120 °С и 400 °С (атмосфера O<sub>2</sub>). (в) Высокорастворяющее электронно-микроскопическое изображение агрегата TiO<sub>2</sub>.

нанокристаллическое с анатаз/брукитной структурой. Степень превращения зависит от времени старения, и при минимальном содержании аморфной компоненты (не более 5%) образцы имеют богатый брукитом фазовый состав 33% брукита / 67% анатаза. Последующие высокотемпературные отжиги до 400 и 550 °С в кислороде повышают структурное совершенство фаз и степень кристалличности образцов. При температуре отжига 550 °С содержание брукита падает в два раза. Отсутствие стадии старения подавляет фазовое превращение аморфного  $\text{TiO}_2$  в брукит при последующих высокотемпературных отжигах, и доля брукита составляет не более 3 %. Подавление формирования брукитной фазы для несостаренных образцов связывается с меньшим значением гидролизного соотношения  $h$  для продуктов гидролиза, мономеров  $\text{Ti}[(\text{OH})_h(\text{H}_2\text{O})_{6-h}]^{4-h}$ , и повышенным содержанием алкоксидных радикалов (-OR).

### 3.1.2 КР-микроспектроскопия золь-гель образцов с анатаз/брукитной матрицей

На рисунке 3.1.4 а представлены спектры комбинационного рассеяния нанокристаллических образцов  $\text{TiO}_2$ , полученных золь-гель методом со стадией старения 4 часа

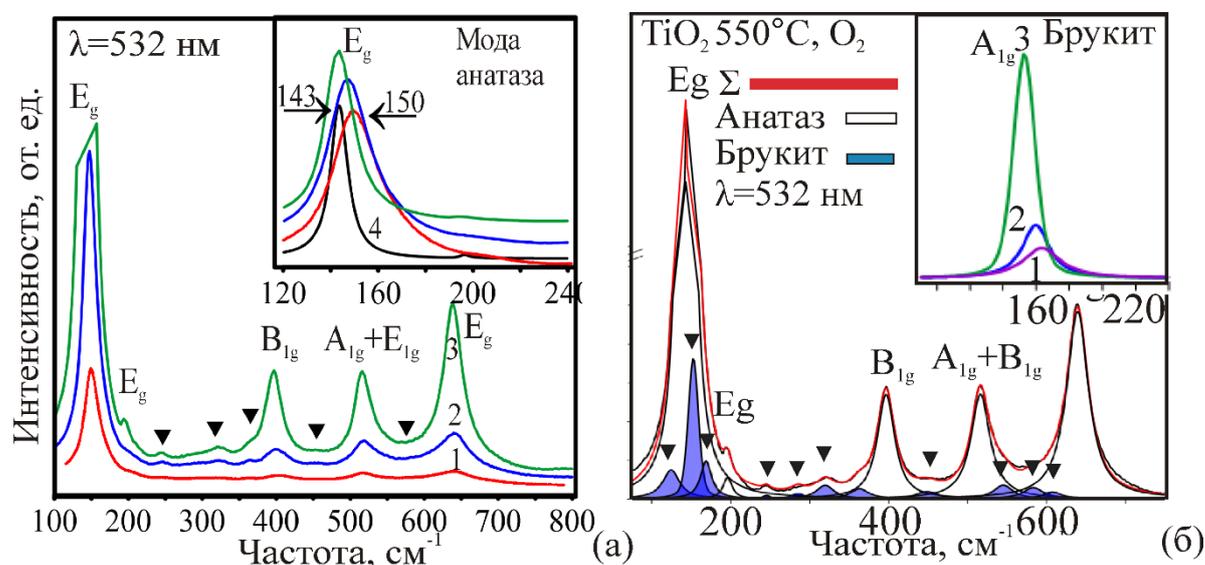


Рисунок-3.1.4 – (а) Спектры КР двухфазного анатаз/брукитного  $\text{TiO}_2$ , полученного золь-гель методом: 1 – отжиг при температуре 120 °С; 2 и 3 – отжиг 120 °С воздух + 400 °С и 550 °С ( $\text{O}_2$  атмосфера), соответственно. 4 – спектр КР крупнокристаллического  $\text{TiO}_2$ . Позиции линий брукита отмечены треугольником. На вставке – сдвиг основной моды анатаза  $E_g$  ( $150 \text{ см}^{-1}$ ) в зависимости от температуры. (б) Разложение спектра КР образца, отожженного при 550 °С ( $\text{O}_2$ ). На вставке – сдвиг основной моды брукита  $A_{1g}$  ( $167 \text{ см}^{-1}$ ) в зависимости от температуры.

и отожженных в дальнейшем при температурах 400 °С и 550 °С. Результаты многопикового разложения КР-спектров, проведенного с использованием функции Гаусса-Лоренца, представлены в таблице 3.1.2. В КР-спектрах нанокристаллических образцов  $\text{TiO}_2$  можно выделить все 6 активных колебательных мод анатаза ( $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$ ). Соответствующие им пики смещены в сторону бóльших частот и размыты в сравнении с линиями крупнокристаллического  $\text{TiO}_2$  [91]. Для образцов  $\text{TiO}_2$  моды  $E_g$  анатаза располагаются вблизи частот 150, 201 и  $640 \text{ см}^{-1}$ , мода  $B_{1g}$  – вблизи частоты  $401 \text{ см}^{-1}$ , две перекрывающиеся моды  $A_{1g} + B_{1g}$  формируют пик с частотой  $517 \text{ см}^{-1}$ . На вставке рисунка 3.1.4 а продемонстрировано смещение пика анатаза  $E_g$  в образцах  $\text{TiO}_2$  по сравнению с линией анатаза микрокристаллического эталона. В КР-спектрах  $\text{TiO}_2$  присутствуют также колебательные моды брукита с интенсивностями «очень сильная», «сильная» и «средняя» в соответствии с обозначениями, принятыми в работе [24, 25]. На рисунке 3.1.4 б представлено разложение КР-спектра образца, отожженного при 550 °С, на вставке приведен пик брукита, соответствующий наиболее интенсивной колебательной моде  $A_{1g}$ , для исходного и отожженных порошков.

Уширение и смещение пиков в сторону больших частот свидетельствует о влиянии размерного фактора, которое можно оценить для самого интенсивного пика анатаза  $E_g$ , используя подходы теории фононного конфайнмента [26, 92]. В соответствии с экспериментальными и расчетными зависимостями смещения моды анатаза  $E_g$  от размера кристаллита [26, 92], значение смещения около  $7 \text{ см}^{-1}$  соответствует размеру частицы анатаза порядка 6–8 нм, что хорошо согласуется с результатами рентгеновской дифракции. Расчетная оценка размеров кристаллитов брукита по смещению наиболее интенсивной моды  $A_{1g}$  (3.1.4 б, вставка), проведена на основании зависимостей, установленных для анатазной моды, в связи с отсутствием данных для брукитной фазы. Размеры кристаллитов брукита составили порядка 4–5 нм, что немного ниже значений ОКР, полученных из рентгеновских данных.

Разложение КР-спектров двухфазных золь-гель образцов  $\text{TiO}_2$  с нанокристаллической анатаз/брукитной матрицей показывает, что для оценки поведения брукитной составляющей предпочтительно использовать полосу  $323 \text{ см}^{-1}$  ( $B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$ ). Пример разложения КР-спектра в окрестности частот 240–440  $\text{см}^{-1}$  приведен на рисунке 3.1.5 а. Видно, что для нанокристаллического состояния только полоса  $323 \text{ см}^{-1}$  ( $B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$ ) не перекрывается ни с одной модой анатаза. Кроме того, эта полоса является одной из наиболее интенсивных активных мод брукитной фазы [24]. Рисунок 3.1.5 б демонстрирует температурное поведение полосы брукита  $323 \text{ см}^{-1}$  ( $B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$ ). С увеличением температуры отжига, как показано выше, все пики анатаза сужаются и сдвигаются в область меньших частот. Аналогичная

тенденция наблюдается для пиков брукита  $A_{1g}$  (рис. 3.1.4 б, вставка) и  $(B_{1g} + B_{2g} + B_{3g})$ , в том числе, и на спектрах порошков, отожженных при 550 °С, таблица 3.1.2.

Таблица 3.1.2. Положение пиков и FWHM колебательных мод в спектрах комбинационного рассеяния золь-гель порошков с высоким содержанием брукита.

КР моды	Положение пиков / FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )				
	TiO <sub>2</sub> 120 °С	TiO <sub>2</sub> 120 °С +400 °С, O <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> 120 °С +550 °С, O <sub>2</sub>	Моды Анатаза, [93]	Моды Брукита, [24]
$(A_{1g})$ Б*	130.5 / 42.8	125.7 / 35.2	124.4 / 26.3		<b>125</b>
$(E_g)$ А*	149.3 / 26.5	147.1 / 19.8	143.1 / 13.7	<b>144</b>	
$(A_{1g})$ Б	163.4 / 27.4	159.7 / 19.5	152.8 / 15.5		<b>152</b>
$(B_{1g}+B_{2g})$ Б	175.3 / 26.5	170.7 / 22.4	169.1 / 17.3		<b>169, 160</b>
$(E_g)$ А	197.4 / 30.6	197.6 / 16.8	195.9 / 13.7	<b>197</b>	
$(A_{1g})$ Б		247.1 / 8.1	245.6 / 11		<b>246</b>
$(B_{1g})$ Б		292.7 / 25.3	285.1 / 22.3		<b>283</b>
$(B_{1g}+B_{2g}+B_{3g})$ Б	323.7 / 33.1	321.2 / 30.7	319.6 / 28.4		<b>327, 325, 318</b>
$(B_{2g})$ Б	365.5 / 36.1	363.8 / 28.3	363.1 / 28.3		<b>366</b>
$(B_{1g})$ А	404.9 / 35.7	400.7 / 32.9	396.5 / 26.8	<b>399</b>	
$(B_{1g})$ Б	452.3 / 31.9	449.8 / 42.9	448.5 / 32.8		<b>449</b>
$(A_{1g}+B_{1g})$ А	517.7 / 54.6	519.1 / 42.9	516.3 / 29.2	<b>513, 519</b>	
$(A_{1g})$ Б			544.8 / 30.3		<b>545</b>
$(B_{2g})$ Б	586.5 / 38.6	586.5 / 34.1	583.0 / 32.9		<b>584</b>
$(E_g)$ А, $(A_{1g})$ Б	641.3 / 79	640.9 / 52.7	638.9 / 33.4	<b>639</b>	<b>640</b>

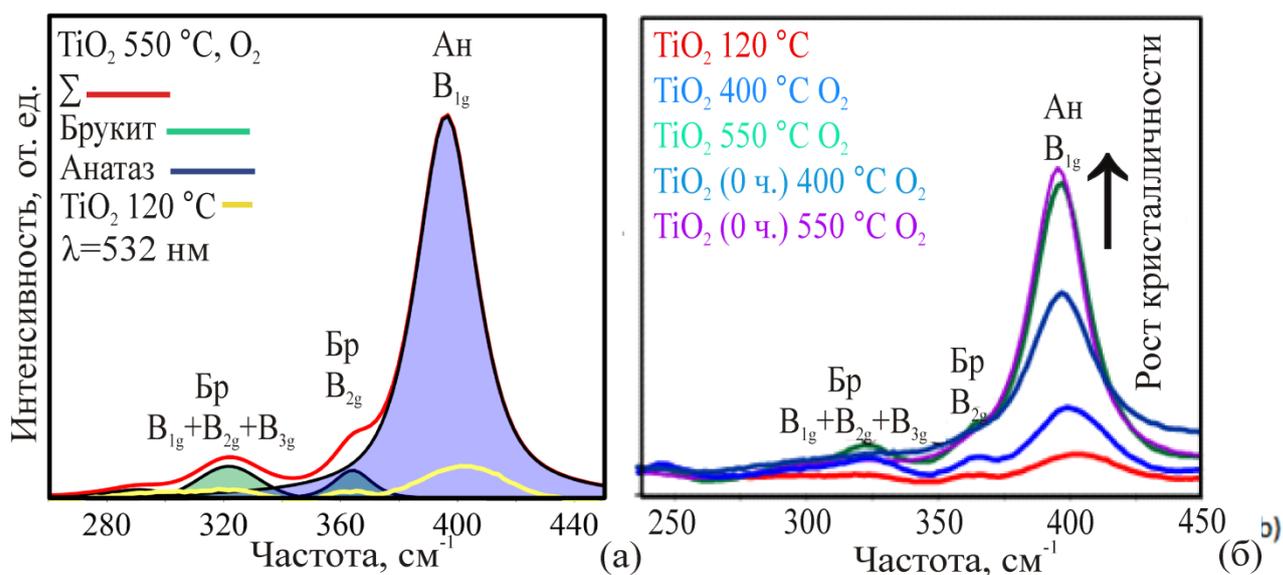


Рисунок-3.1.5 – (а) Разложение брукитных полос  $(B_{1g} + B_{2g} + B_{3g})$ ,  $B_{2g}$  и одной анатазной  $(B_{1g})$  полосы образца TiO<sub>2</sub>, отожженного при 550 °С в O<sub>2</sub>. (б) Спектры КР образцов TiO<sub>2</sub>, отожженных при различных температурах, на участке 200–450  $\text{cm}^{-1}$ .

Кроме того, несмотря на значительное падение содержания брукита при температуре отжига 550 °С, интенсивность пиков 323 см<sup>-1</sup> ( $V_{1g} + V_{2g} + V_{3g}$ ) растет, что указывает на повышение структурного совершенства и размера кристаллитов брукита с ростом температуры отжига.

Из таблицы 3.1.2 видно, что для порошка TiO<sub>2</sub>, отожженного при 550 °С, волновые числа мод брукитной и анатазной составляющих достаточно близки к эталонным значениям фаз брукита [24] и анатаза [93], соответственно. Согласно ряду исследований [25, 27, 33, 94], для кристаллитов обеих фаз с размерами не менее 15 нм, смещения КР-пиков за счет эффекта фононного конфинмента не должны наблюдаться. Следовательно, в рассматриваемых образцах смещения КР-пиков, связанные со структурным беспорядком и дефектами (в том числе межузельными атомами, вакансиями и центрами  $V_o/Ti^{3+}$ ), весьма незначительны. Таким образом, результаты РФА и КР-спектроскопии свидетельствуют о том, что в образцах, отожженных при 550 °С в кислороде, частицы брукита, как и частицы анатаза, имеют хорошее качество структурного совершенства и относительно низкую концентрацию дефектов.

### 3.1.3 Фотолюминесцентные свойства с анатаз/брукитной матрицей

Фотолюминесцентные (ФЛ) свойства порошков диоксида титана с анатаз/брукитной матрицей исследованы, чтобы оценить основные вклады в излучательную рекомбинацию, связанные с дефектами-электронными ловушками, и в дальнейшем сопоставить ФЛ с данными по эффективности преобразования падающих фотонов в ток электрохимической ячейки.

На рисунке 3.1.6 приведены фотолюминесцентные полосы для золь-гель порошка TiO<sub>2</sub>, отожженного при температуре 120 °С; возбуждение лазером 532 нм с энергией 2.33 эВ, меньшей, чем ширина запрещенной зоны диоксида титана. Люминесценция наблюдается в дальней видимой и близкой инфракрасной (БИК) областях. ФЛ в видимой области включает три наиболее интенсивные подполосы, центрированные при 591 нм (2.1 эВ), 638 нм (1.95 эВ) и 693 нм (1.8 эВ). При возбуждении лазером с энергией, меньшей, чем ширина запрещенной зоны  $E_g$ , фотолюминесцентные полосы не выявляются для бездефектного диоксида титана со структурой анатаза и рутила, так как в запрещенной зоне отсутствуют энергетические уровни, связанные с дефектами [10]. Однако, для анатаза, насыщенного поверхностными дефектами и содержащего кислородные вакансии с неглубокими и глубокими энергетическими состояниями (рисунок 1.5), для энергий возбуждения 2.8–2.2 эВ могут наблюдаться фотолюминесцентные эффекты [10, 42]. Таким образом, наблюдение фотолюминесцентных эффектов в видимой области в условиях “зеленого возбуждения” указывает на высокую степень дефектности и заметное количество кислородных вакансий в золь-гель порошке TiO<sub>2</sub>, отожженном при 120 °С.

Все три полосы видимой эмиссии могут быть связаны с излучательной рекомбинацией электронов, захваченных поверхностными дефектами, такими как кислородные вакансии,  $Ti^{3+}$  дефекты и гидроксильные группы. Эти дефекты являются доминантными центрами ловушками для электронов в нанокристаллическом анатазе [95]. Видимая эмиссия при 1.95 и 1.8 эВ может быть связана с рекомбинацией электронов из глубоких уровней кислородных вакансий, связанных с  $Ti^{3+}$  в решетке анатаза, в основное состояние [42, 95, 96]. В свою очередь, подполоса при 2.1 эВ связывается с излучательным переходом захваченных электронов с неглубоких уровней  $Ti3d$ -состояний на более глубокие уровни, созданные группами ОН [49]. Кроме того, следует учитывать, что неглубокие центры-ловушки, связанные с кислородными вакансиями на поверхности нанокристаллитов брукита, также считаются ответственными за наблюдаемую видимую фотолюминесценцию [10]. Одна слабоинтенсивная полоса в БИК области около 870 нм (1.42 эВ) предварительно также может быть отнесена к брукиту, а именно к излучательной рекомбинации электронов из глубоких ловушек в этой фазе [10]. Далее для того, чтобы прояснить природу наблюдаемой фотолюминесценции в видимой и БИК области, ФЛ свойства исследованы для образцов, отожженных при более высоких температурах в различных атмосферах (на воздухе и в кислороде) и с различным содержанием брукита.

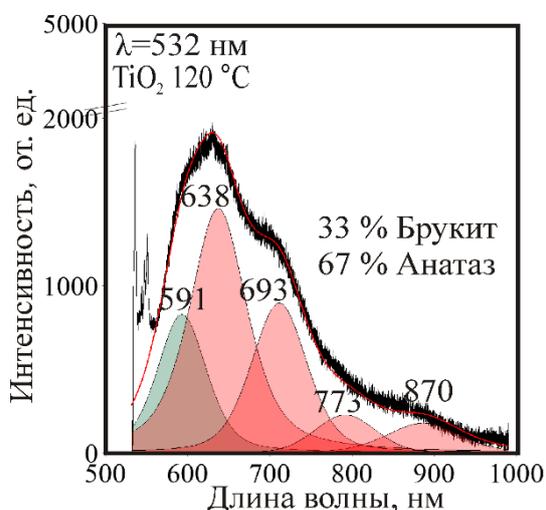


Рисунок 3.1.6 – ФЛ спектр порошка  $TiO_2$ , богатого брукитом.

ФЛ золь-гель образца  $TiO_2$  существенно изменяется с отжигом, и этот эффект зависит от атмосферы отжига и от содержания брукита. При отжиге на воздухе при температуре 400 °C ФЛ в видимой области растет для обоих типов образцов с матрицами брукит 33% / анатаз 67% (рисунок 3.1.7 а) и брукит 3% / анатаз 97% (рисунок 3.1.7 б). Как показывают данные рентгеновского анализа и КР-спектроскопии, с ростом температуры отжига на воздухе и в кислородной атмосфере структурное совершенство фаз и степень кристалличности образцов

растут. Рост степени кристалличности, как правило, сопровождается ростом интенсивности фотолюминесценции, что и наблюдается на спектрах образцов, отожженных на воздухе. Однако, совершенно противоположный эффект должен наблюдаться при отжиге в кислороде, когда падает концентрация кислородных вакансий, что приводит к подавлению люминесценции, связанной с любыми кислородными вакансиями, а также с дефектными центрами  $Ti^{3+}$ . Действительно, при отжиге на  $400\text{ }^{\circ}C$  в атмосфере  $O_2$  для обоих типов образцов ФЛ в видимой области резко снижается (рисунок 3.1.7 а.б), что подтверждает природу полос

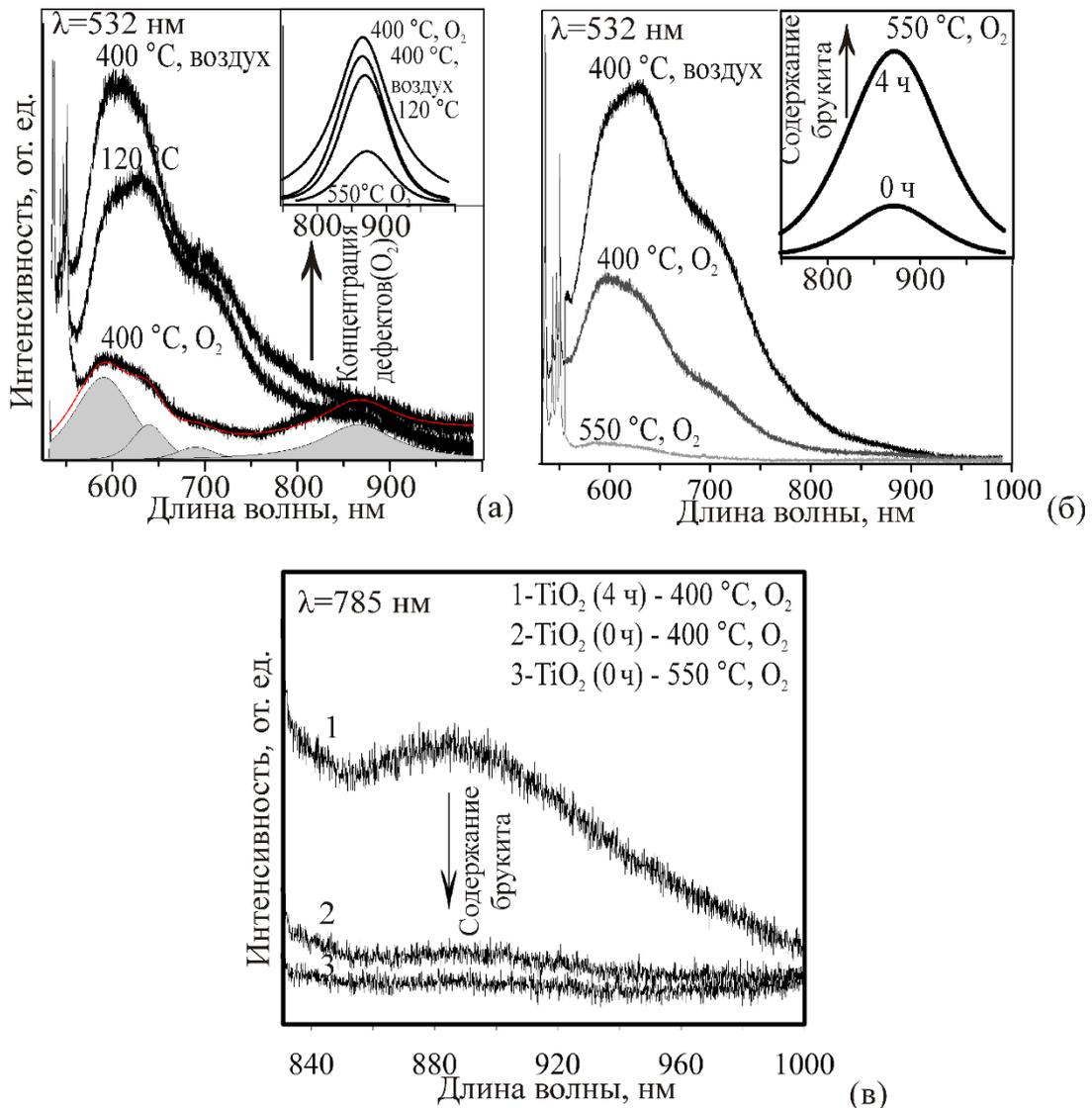


Рисунок 3.1.7 – Спектры ФЛ порошков  $TiO_2$ , полученных при времени старения геля 4 ч (а) и 0 ч. (б) и отожженных при различной температуре в различных атмосферах. (в) БИК люминесценция образцов, отожженных в кислороде, лазер с длиной волны  $\lambda = 785$  нм.

ФЛ, наблюдаемых в видимой части спектра. При температуре отжига 550 °С в O<sub>2</sub> интенсивность видимой ФЛ близка или чуть ниже интенсивности видимой ФЛ для температуры 400 °С в O<sub>2</sub>. Отметим, что не обнаруживается никаких признаков влияния размерного фактора на ФЛ, возникающего благодаря эффекту квантования в полупроводниковых наноразмерных системах. В этом случае с ростом размера кристаллитов от 7.5 до 15 нм максимум ФЛ должен был бы смещаться в длинноволновую область [25].

Падение содержания кислородных вакансий в нанопорошках диоксида титана при отжиге в кислородной атмосфере при температурах 400–550 °С согласуется с имеющимися в литературе данными [97]. Для исследуемых золь-гель нанокристаллических порошков этот эффект подтверждается сравнительным исследованием оптических абсорбционных свойств методом диффузного отражения. На рисунке 3.1.8 приведена преобразованная функция Кубелка-Мунка  $(F(R) \cdot hv)^{1/2}$ . В диапазоне от 3 до 2 эВ (от 415 до 620 нм), поглощение падает для порошков, отожженных в O<sub>2</sub>, по сравнению с исходными порошками. Этот факт однозначно свидетельствует о снижении концентрации более глубоких ловушек, связанных с кислородными вакансиями [98] и согласуется с наблюдаемым падением ФЛ в красной области свыше 500 нм. В диапазоне выше 3 эВ, наоборот, поглощение для отожженных порошков выше

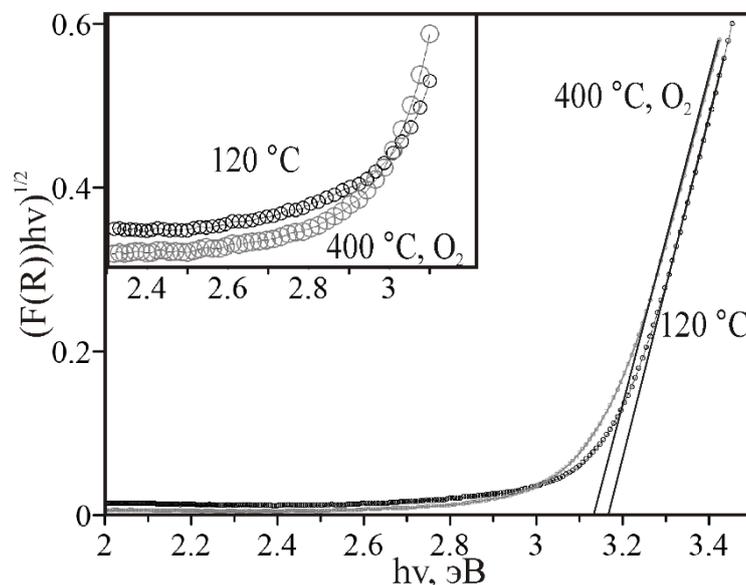


Рисунок 3.1.8 – Преобразованная функция Кубелки-Мунка  $(F(R) \cdot hv)^{1/2}$  в зависимости от энергии возбуждения ( $hv$ ) для нанопорошков с высоким содержанием брукита: исходных (120 °С) и отожженных в атмосфере кислорода при 400 °С.

, что может возникать благодаря самозахваченным состояниям и квантово-размерному эффекту [38]. Небольшое уменьшение ширины запрещенной зоны от 3.18 до 3.16 эВ имеет место при

отжиге на 400 °С, что также связано с квантово-размерным эффектом, так как с отжигом происходит рост среднего размера кристаллитов от 8 до 12 нм. Как следует из литературных данных [38], для наночастиц анатаза увеличение ширины запрещенной зоны с уменьшением размера кристаллитов, должно наблюдаться именно для кристаллитов с размерами меньше, чем 17 нм.

Как отмечено выше, помимо ФЛ в видимой области на всех спектрах выявляется полоса в ближней инфракрасной (БИК) области с центром 865–870 нм. Эта полоса предварительно связывалась нами с глубокими ловушками на дефектах в бруките. Высокие фотокаталитические свойства брукита в окислительно-восстановительных реакциях, по мнению ряда авторов [9, 10], обусловлены присутствием подобных дефектов ловушек. В отличие от ФЛ в видимой области БИК люминесценция в бруките не должна подавляться при отжигах в кислороде, а может и усиливаться [10], что и наблюдается в спектрах отожженных золь-гель образцов с анатаз/брукитной матрицей (рисунок 3.1.7 а). Кроме того, проявляется корреляция между содержанием брукита и интенсивностью БИК полосы с центром 865–870 нм, что подтверждает ее принадлежность к фазе брукита. Рисунок 3.1.7 в (содержание брукита в матрице от 25% до 3 %) и вставка на рисунке 3.1.7 б (брукита порядка 3% (1) и 15 % (2)) представляют БИК область для образцов, отожженных в кислороде при 400 °С–550 °С, и демонстрируют указанную корреляцию.

На рисунке 3.1.9 приведен ФЛ спектр, записанный с энергией возбуждения 3.06 эВ (длина волны 405 нм), близкой к ширине запрещенной зоны  $\text{TiO}_2$ , для богатых брукитом порошков, отожженных при 400°С в кислороде. В этих образцах содержание брукита не меньше, а структурное совершенство выше, чем у исходных золь-гель образцов. Спектр демонстрирует наряду с видимой полосой интенсивную БИК фотолюминесценцию. Сравнение с БИК ФЛ, записанной для энергии возбуждения 532 нм ( $E_{\text{ex}} < E_{\text{b}}$ ), не показывает какого-либо заметного смещения максимума люминесцентной полосы, что означает, что БИК фотолюминесценция в обоих случаях обусловлена излучательной рекомбинацией на одних и тех же глубоких дефектных уровнях брукита. Интенсивность БИК полосы растет с мощностью возбуждения более существенно, чем полоса ФЛ в видимой области, но следует сублинейному закону  $I \sim P^\gamma$  ( $\gamma = 0.7$ ), указывая на насыщение этих уровней при высокой мощности возбуждения [99].

Согласно исследованиям [10], БИК фотолюминесценция брукита, наблюдаемая при УФ-возбуждении ( $E_{\text{ex}} > E_{\text{b}}$  от  $E_{\text{ex}} \approx E_{\text{b}}$ ), приписывается излучательной рекомбинации глубоко-захваченных электронов с дырками из валентной зоны (ВЗ), при этом собственные решеточные дефекты действуют как глубокие ловушки электронов, первоначально возбужденных из ВЗ в зону проводимости. Тогда, БИК фотолюминесценция при «зеленом» возбуждении с  $E_{\text{ex}} < E_{\text{b}}$

может быть обусловлена возбуждением электронов из валентной зоны на некоторые дефектные состояния, их миграцией в эти глубокие ловушки и, наконец, их излучательной рекомбинацией с дырками из валентной зоны. Схема, иллюстрирующая этот механизм БИК фотолюминесценции в бруките, представлена на рисунке 3.1.9 б. Подобный механизм был ранее предложен для «красной» ФЛ в анатазе при возбуждении видимым облучением [42, 43] и

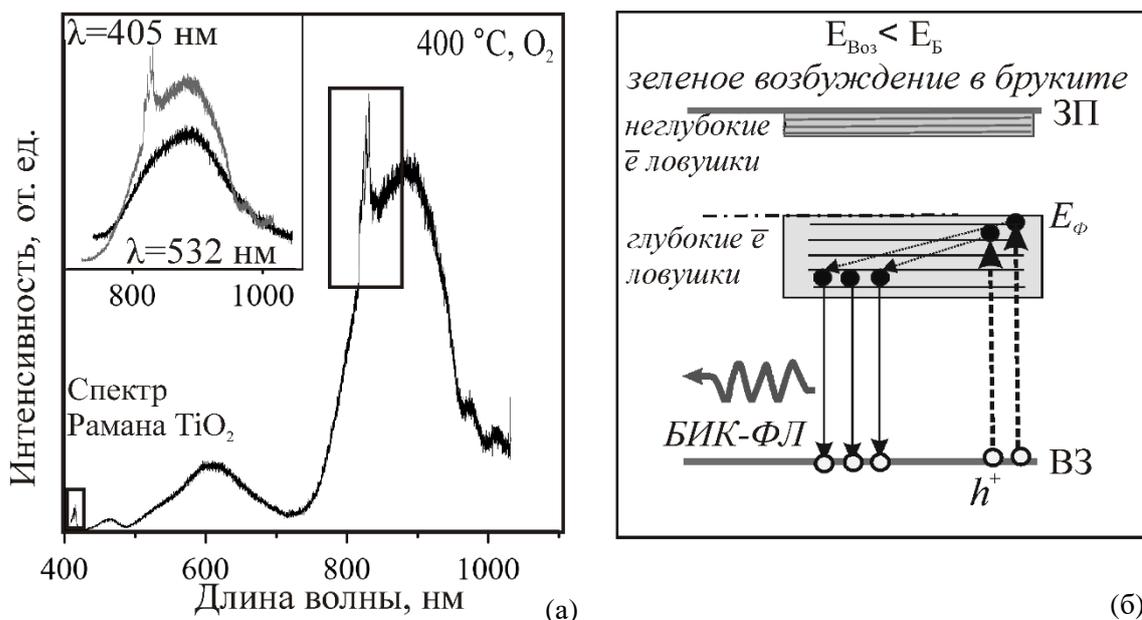


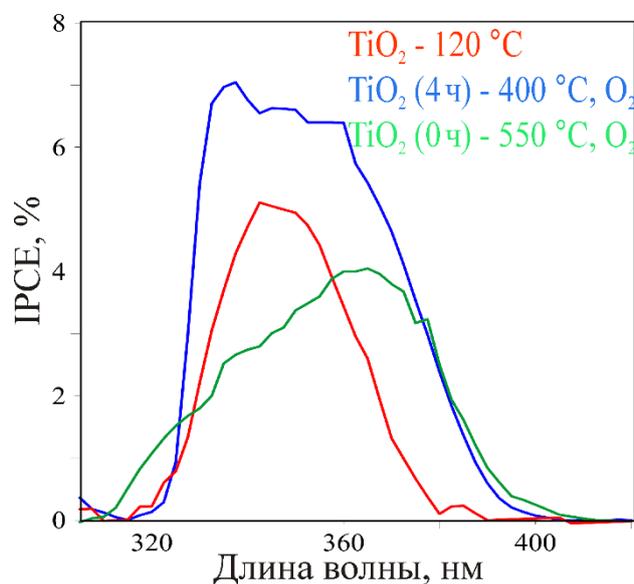
Рисунок 3.1.9 – (а) Спектр ФЛ нанопорошка с высоким содержанием брукита при лазерном возбуждении 405 нм. На вставке БИК-диапазон для различных лазерных возбуждений, мощность  $P = 0.3$  мВт. (б) – Схема возможного механизма БИК-ФЛ в бруките при возбуждении с энергией, меньшей, чем  $E_g$ .

возможен, с нашей точки зрения, как для «красной» ФЛ, так и для БИК ФЛ брукита при возбуждении видимым светом. Предложенный механизм БИК фотолюминесценции поддерживается данными спектроскопии переходного состояния (TAS – transition absorption spectroscopy) нанокристаллов брукита  $\text{TiO}_2$  [9, 10]. Три группы электронов были обнаружены для брукита ТА-спектроскопией. Кроме самой многочисленной группы глубоко-захваченных электронов, есть еще несколько групп электронов, возникающих при возбуждении решетки брукита. Это – малочисленные группы, первая включает свободные и неглубоко захваченные электроны, вторая – захваченные электроны. Обе эти группы можно связать с разнообразными кислородными вакансиями. Именно, ловушки электронов, связанные со второй группой, могут выступать в качестве промежуточных состояний для БИК фотолюминесценции, а “зеленое” возбуждение с  $E_{\text{ex}} < E_b$  может способствовать возбуждению электронов в эти состояния из ВЗ. В

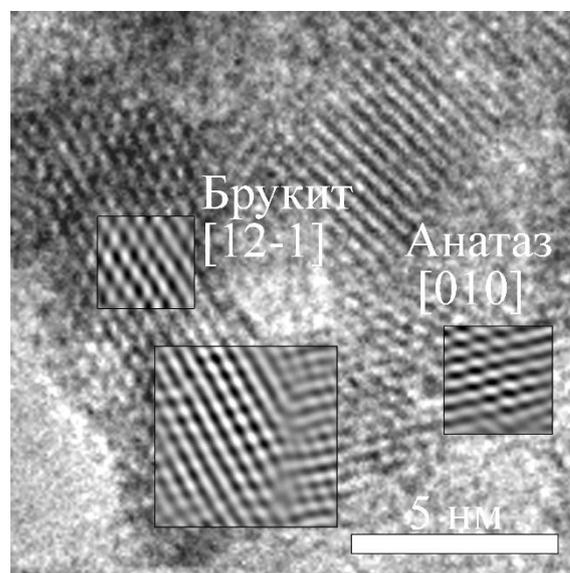
рамках предложенного механизма, снижение концентрации кислородных вакансий второй группы, которое явно наблюдается при отжигах в кислороде, может быть причиной пониженной интенсивности БИК ФЛ при видимом возбуждении в отожженных образцах.

### 3.1.4 Фотоэлектрохимические свойства и IPCE-спектроскопия $\text{TiO}_2$ с анатаз/брукитной матрицей

Для анализа порошков на эффективность преобразования падающих фотонов в ток электрохимической ячейки были выбраны следующие золь-гель образцы: (1)  $\text{TiO}_2$ , отожженный на  $120^\circ\text{C}$ , богатый брукитной компонентой (33 %) с размерами кристаллитов порядка 8 нм для обеих фаз; (2)  $\text{TiO}_2$ , отожженный на  $400^\circ\text{C}$  в  $\text{O}_2$ , содержащий брукита около 30 % с размером нанокристаллитов брукита 12 нм; (3)  $\text{TiO}_2$ , отожженный на  $550^\circ\text{C}$  в  $\text{O}_2$ , обедненный по брукиту (3%) и с размерами нанокристаллитов брукита около 17 нм. На рисунке 3.1.10 приведены спектры эффективности преобразования фотонов в ток электрохимической ячейки (IPCE-спектры) для всех трех образцов. Видно, что образцы, отожженные в  $\text{O}_2$  и имеющие высокую степень кристалличности и низкую концентрацию дефектов, демонстрируют заметный сдвиг полосы IPCE-спектра в видимую область по сравнению с исходным золь-гель порошком. Этот



(a)



(б)

Рисунок 3.1.10 – (а) Спектры IPCE (%) порошков  $\text{TiO}_2$  в 0.1 М растворе  $\text{KNO}_3$  при приложенном потенциале 800 мВ относительно ЭС. (б) HRTEM-изображение гетероперехода брукит/анатаз в порошке  $\text{TiO}_2$  (4 ч.), обогащённом брукитом.

эффект коррелирует с резким падением фотолюминесценции в видимой области, наблюдаемым для этих образцов (раздел 3.1.2), то есть с ослаблением процесса излучательной рекомбинации фотогенерированных электронов на кислородных вакансиях. Кроме того, максимальным значением IPCE обладает образец, богатый брукитом и отожженный при 400 °С в атмосфере кислорода, а образец, отожженный на 550 °С в O<sub>2</sub>, демонстрирует наименьшие значения эффективности преобразования падающего фотона в ток. Рост и падение IPCE для образцов, отожженных при 400 °С и при 500 °С соответственно, связывается с содержанием брукитной фазы. В последнем образце содержание брукита составляет не более 3%.

Известно, что TiO<sub>2</sub> образцы обладают повышенными фотокаталитическими и фотоэлектрохимическими свойствами, если они содержат несколько полиморфов, и наблюдается формирование гетеропереходов, например анатаз/брукит [14]. Подобные гетеропереходы способствуют сепарации фотогенерированных носителей и улучшенному электронному транспорту. Кроме того, для брукита с низкой концентрацией дефектов проявляют себя глубокие ловушки-дефекты, также благоприятные для продления времени жизни фотогенерированных носителей и, в итоге, для протекания фотокаталитической (или фотоэлектрохимической) реакции [10]. Образец TiO<sub>2</sub>, содержащий брукита порядка 33 %, проявляет обе указанные характеристики. Первое, методом HRTEM обнаружены гетероструктуры анатаз/брукит с четкой межкристаллитной границей, рисунок 3.1.10 б. Второе, для образцов, отожженных при 400 °С в кислороде, интенсивность БИК фотолюминесценции, связанной с глубокими ловушками брукита, заметно подрастает, указывая на рост их концентрации. Пониженный результат IPCE значений для образцов, отожженных в кислороде и обедненных по брукиту (не более 3%), свидетельствует, что содержание брукита оказывает наибольшее влияние на фотоэффективность.

## ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3.1

1. Рентгено-фазовый анализ, КР-спектроскопия и микроскопия высокого разрешения показали, что для  $\text{TiO}_2$  образцов, полученных золь-гель методом, рост времени низкотемпературного старения геля приводит к полному превращению рентгеноаморфного диоксида титана в нанокристаллический  $\text{TiO}_2$  с анатаз/брукитной матрицей, обогащенной брукитом.

2. Методика многопикового разложения КР-спектров золь-гель порошков с анатаз/брукитной матрицей позволяет выявить увеличение структурного совершенства и размеров кристаллитов брукита по сужению (уменьшение FWHM), подъему интенсивности и сдвигу в область меньших частот к микрокристаллическим значениям основных пиков брукита. Эффект наиболее ярко выражен для интенсивных мод  $A_{1g}$  ( $152 \text{ см}^{-1}$ ) и  $B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$  ( $322 \text{ см}^{-1}$ ) и наблюдается с ростом температуры последующих отжигов золь-гель образцов.

3. Методом высокоразрешающей электронной микроскопии показано, что в образцах  $\text{TiO}_2$ , полученных золь-гель синтезом и обогащенных по брукиту, происходит формирование гетероструктур брукит/анатаз с четкой межкристаллитной границей, благоприятных для сепарации фотогенерированных носителей.

4. Для  $\text{TiO}_2$  золь-гель образцов обнаружена люминесценция в ближней ИК области. Зависимость люминесценции от фазового состава анатаз/брукитной матрицы, температурных отжигов в атмосфере кислорода и на воздухе, от кристаллического совершенства брукитной фазы позволяет связать ее с формированием глубоких ловушек в бруките, благоприятных для фотокаталитических и фотоэлектрохимических свойств.

5. Для золь-гель образцов  $\text{TiO}_2$  с анатаз/брукитной структурой эффективность преобразования фотонов в ток электрохимической ячейки (значения IPCE спектров) растет с ростом содержания брукитной компоненты, степени структурного совершенства и увеличением БИК ФЛ, связанной с глубокими ловушками в бруките.

### 3.2 Структурно-спектроскопические и люминесцентные свойства композитов TiO<sub>2</sub>/CdS

Основной материал главы изложен в работах:

1. Local environment of CdS nanoparticles incorporated into anatase/brookite matrix via sol-gel route: HRTEM, Raman spectroscopy and MD simulation / E. S. Ulyanova, D. A. Zamyatin, A. M. Murzakaev et. al. // *Materials Today Communications*. – 2020. – V. 25. – P. 101465.

2. Visible light photo-luminescence in TiO<sub>2</sub>/CdS nanopowders synthesized by sol-gel route: effect of gel aging time / E. S. Ulyanova, D. A. Zamyatin, V. Y. Kolosov, E. V. Shalaeva // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2020. – V. 11(4) – P. 480–487.

#### 3.2.1 Образование анатаз/брукитной матрицы в золь-гель композитах TiO<sub>2</sub>/CdS: влияние времени старения геля

Рисунок 3.2.1 а демонстрирует спектры рентгеновской дифракции порошка TiO<sub>2</sub>/CdS, полученного золь-гель методом из прекурсора алкоксида титана и водного коллоидного раствора CdS с различным временем старения геля (1, 3, 4 часа) при температуре кипения смеси. Приведен также спектр рентгеновской дифракции для эталонного TiO<sub>2</sub> порошка, полученного в тех же условиях при 4 ч старения геля. Согласно данным рентгеновских спектров (рисунок 3.2.1), все образцы обладают матрицей анатаз/брукит/аморфное, аналогично референтному золь-гель образцу TiO<sub>2</sub> (рисунок 3.1.1). Полнопрофильный анализ спектра порошковой рентгеновской дифракции в диапазоне 20-85° в пакете PCW дает соотношение анатаз/брукит 60:40 для образцов со временем отжига 3ч и 4ч, что несколько выше, чем для эталонного TiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>/CdS, полученного при времени старения геля 1 часа. Средние размеры кристаллитов, оцененные по формуле Дебая-Шеррера, в порошках TiO<sub>2</sub>/CdS оценены около 7–8 нм для времени старения 4 часа и около 6 нм для времени старения 1час. Для образца, полученного при времени старения 1ч, разложение спектра в окрестности наиболее интенсивной дифракционной линии ( $2\Theta \approx 25^\circ$ ) показывает ряд пиков. Наряду с линиями (101) анатаза, (111) и (210) брукита, присутствует размытый пик на 26.2°, который можно отнести к наночастицам CdS с неупорядоченной гексагональной структурой [16], а также широкий диффузный пик, соответствующий аморфному диоксиду титана, рисунок 3.2.1 (в). Разложение интенсивного пика в окрестности 25° для образца со временем старения 4 ч не выявляет присутствия аморфной составляющей, рисунок 3.1.1 (г). Из данных рентгеновского исследования образцов TiO<sub>2</sub>/CdS следует, что с увеличением времени старения содержание аморфной компоненты на основе диоксида титана уменьшается.

Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии подтверждает зависимость содержания аморфной компоненты от времени старения геля. На рисунке 3.2.2 а приведена электронная дифракция, полученная с конгломерата частиц образца TiO<sub>2</sub>/CdS, время

старения геля 4 часа. Все дифракционные отражения проиндексированы фазой анатаза, за исключением одного малоинтенсивного Дебаевского кольца с межплоскостным расстоянием 0.29 нм, который соответствует рефлексу (211) брукитной фазы (рисунок 3.2.2 а). Несколько уширенные Дебаевские кольца, наблюдаемые на электронограмме, соответствуют нанокристаллической структуре без какой-либо преимущественной текстуры. HRTEM-

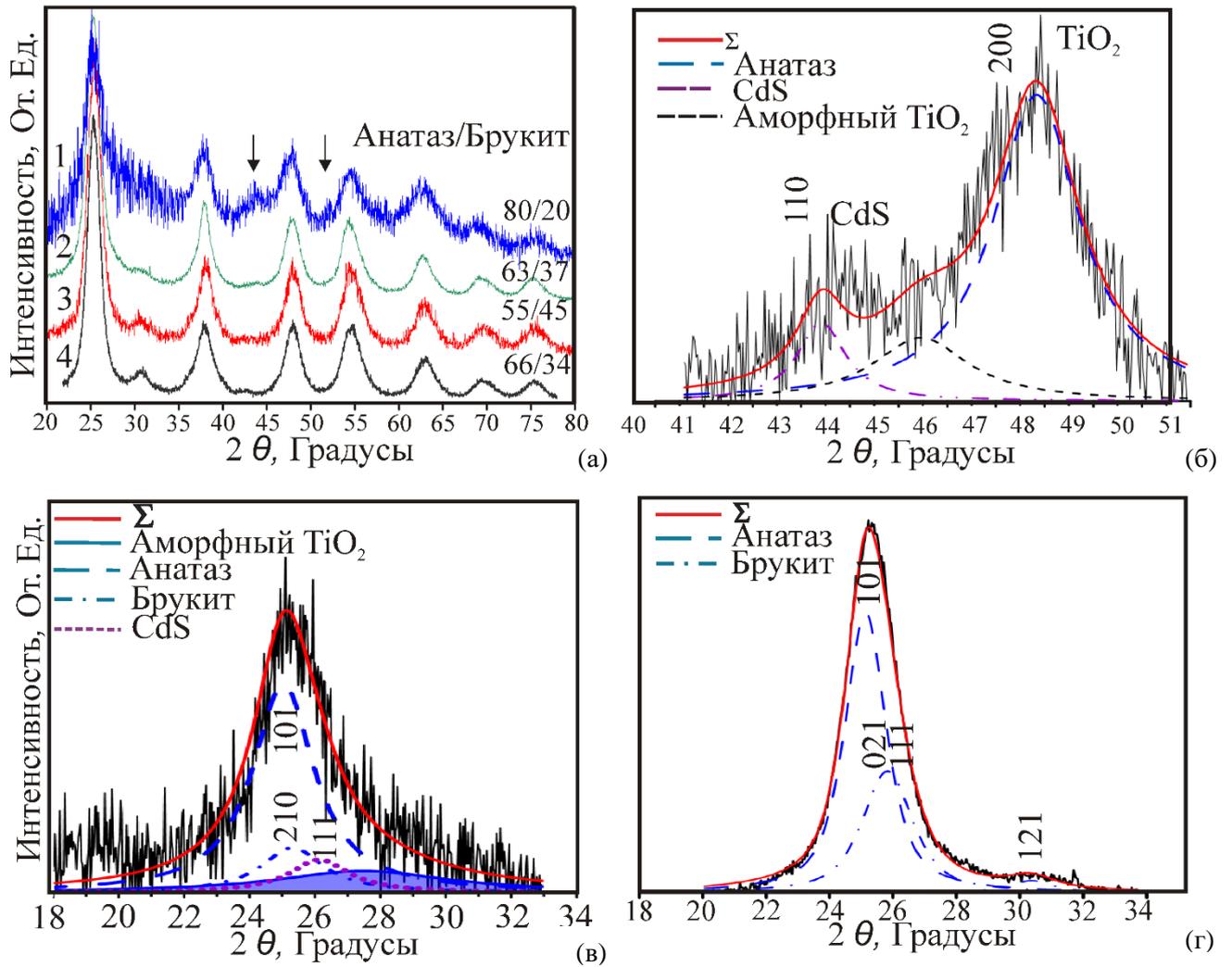


Рисунок 3.2.1 – (а) Рентгенограммы порошков TiO<sub>2</sub>/CdS, полученных при различном времени старения геля: 1, 3 и 4 часа. (б) Разложение рентгеновских спектров на участке 41-48° (2θ, deg.) для TiO<sub>2</sub>/CdS со временем старения геля 1 час. (в, г) Разложение рентгеновских спектров с максимумом около 25° (2θ, deg.) для TiO<sub>2</sub>/CdS со временем старения 1 и 4 час. Обозначения 1, 2, 3 - TiO<sub>2</sub>/CdS порошки со временем старения 1, 3 и 4 ч, 4 – золь-гель порошок TiO<sub>2</sub>.

изображения для порошка, полученного при длительном времени старения, показывают хорошо закристаллизованную структуру, где диаметры наноразмерных кристаллитов не превышают 10 нм (рисунок 3.2.2 б). Изображения в большинстве случаев выявляют

нанокристаллы анатаза (межплоскостное расстояние 0.35 нм) и брукит ( $d=0.35$  нм,  $d=0.29$  нм). На рисунках 3.2.2 в, г представлены HRTEM-изображения нанокристаллитов брукита с осью зоны  $[001]_b$  и анатаза с осью зоны  $[111]_a$ , соответственно. Аморфоподобный контраст редко наблюдается в небольших межзеренных областях, и не превышает 5%. Для порошка  $TiO_2/CdS$  со временем старения геля 1 час изображения HRTEM указывают на присутствие наноразмерных фаз  $TiO_2$ -анатаза и  $TiO_2$ -брукита. SAED картины и высокоразрешающие изображения показывают, что содержание аморфной фазы заметно больше, чем в порошке  $TiO_2/CdS$ , полученном при более длительном старении (рисунок 3.2.2 д,е). Область с аморфным контрастом оценивается порядка 15–20 %.

Сравнительное исследование порошков  $TiO_2/CdS$  и  $TiO_2$ , состаренных при температуре кипения дисперсионной смеси, показывает, что матрица диоксида титана в обеих системах претерпевает два превращения из аморфного состояния в фазы анатаза и брукита. Композитные  $TiO_2/CdS$  и немодифицированные  $TiO_2$  порошки не показывают заметных различий в кинетике превращений и фазовом составе диоксида титана при различном времени старения. При 4 часах старения геля при температуре кипения дисперсионной смеси матрица диоксида титана в системе  $TiO_2/CdS$  оказывается полностью закристаллизованной, как и в случае референсного  $TiO_2$  образца.

### **3.2.2 Имобилизация коллоидных частиц CdS в матрицу $TiO_2$ : рентгеновская порошковая дифракция, HRTEM и КР-спектроскопическое исследование**

Спектры рентгеновской порошковой дифракции  $TiO_2/CdS$ , полученного после непродолжительного старения (1 час), показывает помимо дифракционных отражений полиморфов диоксида титана пики низкой интенсивности при  $43.5^\circ$  и  $51.6^\circ$  (рисунок 3.2.1 б), которые близки к пикам фазы CdS со случайной укладкой слоев. Пик CdS, расположенный на  $26.1^\circ$  (рисунок 3.2.1 в), сливается с пиками анатаза и брукита диоксида титан и широким диффузным пиком аморфного  $TiO_2$ . Содержание неупорядоченной фазы CdS, оцененное по разложению рентгеновских спектров с помощью программного обеспечения «Powder cell», не превышает 7 % в данном порошке. Для порошка, полученного при том же молярном соотношении, но более длительном старении (3 часа), имеется только один слабый пик неупорядоченного CdS при  $43.5^\circ$  (его содержание составляет порядка 2–3%).

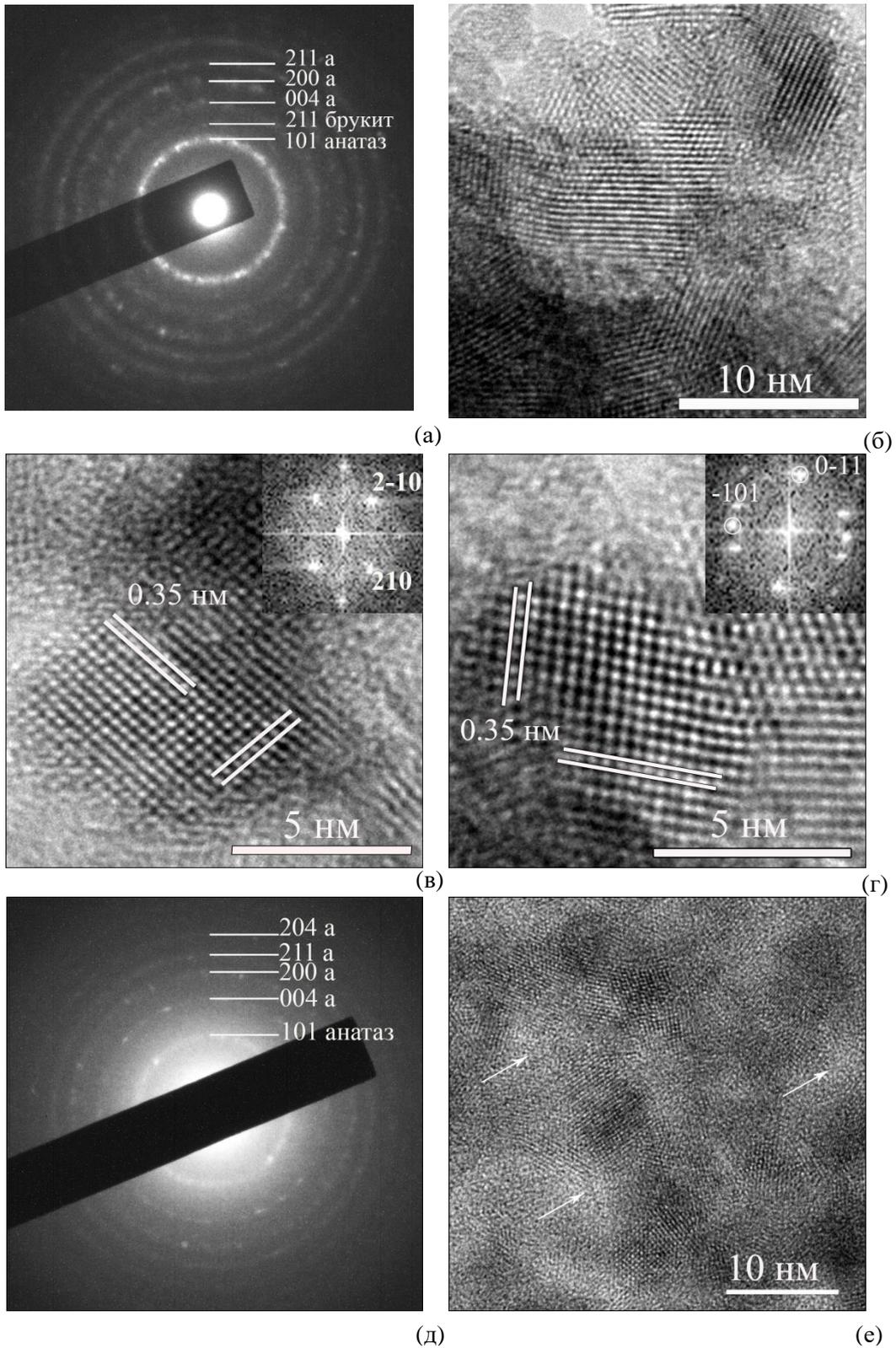


Рисунок 3.2.2 – Электронно-дифракционные картины и HRTEM изображения образцов: (а-г) -  $\text{TiO}_2/1.5\% \text{ CdS}$  (старение 4 часа), (д, е) –  $\text{TiO}_2/7\% \text{ CdS}$  (старение 1 час). Приведены HRTEM-изображения и FFT-картины кристаллита брукита с осью зоны [001] (в) и анатаза с осью зоны [111] (г). Аморфная область показана стрелками.

В спектре порошка с наибольшим временем старения геля признаков рентгеновских отражений от неупорядоченного CdS (рисунок 3.2.1 г) не наблюдается, то есть с ростом времени старения эффективность иммобилизации наночастиц CdS в анатаз/брукитную матрицу TiO<sub>2</sub> падает.

Исследование методами высокоразрешающей электронной микроскопии и КР-микроспектроскопии были предприняты, чтобы однозначно показать иммобилизацию коллоидных наночастиц CdS в матрицу диоксида титана и определить размеры и структуру этих частиц. Рисунок 3.2.3 демонстрирует типичное HRTEM-изображение отдельной частицы с осью симметрии 6-го порядка и с межплоскостными расстояниями, равными 0,36 нм, которые могут соответствовать d(100) гексагональной модификации вюрцита или неупорядоченной структуры CdS со случайной последовательностью укладки гексагональных слоев (так называемая случайная гексагональная плотноупакованная структура) [100]. Изображение идентифицируется осью зоны [001] гексагональной структуры CdS. Кубические частицы сфалерита CdS, для которых на изображении с осью симметрии 6-го порядка и осью зоны [111] должны наблюдаться межплоскостные расстояния 0,205 нм (d(220)<sub>sph</sub>), не были обнаружены при анализе HRTEM-изображений и расчетных FFT-картин. Средний размер кристаллических частиц CdS составляет от 5 до 7 нм.

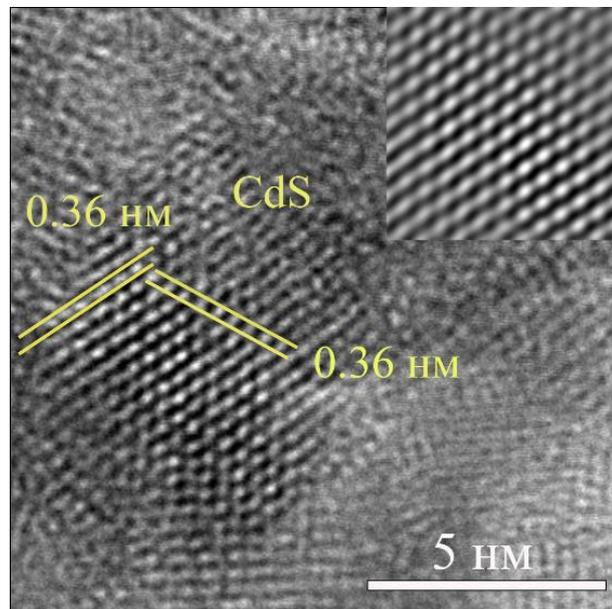


Рисунок 3.2.3 – HRTEM-изображение наночастицы CdS, включенной в матрицу композита TiO<sub>2</sub>/1.5 CdS (4 ч старения), ось зоны [001]. Отфильтрованное изображение приведено на вставке.

КР-микроспектроскопия позволяет оценить насколько однородно (в микроскопическом масштабе) частицы CdS иммобилизованы в диоксидную матрицу при столь небольших их концентрациях в композите, оцененных из рентгеновских спектров. Для полупроводников, подобных CdS, с сильным электрон-фононным взаимодействием, есть зависимость фононного спектра от длины волны возбуждения [101]. В условиях резонанса, когда энергия лазера возбуждения близка или немного выше, чем энергия запрещенной зоны для CdS (2.42 эВ), в КР-спектрах наночастиц CdS проявляются три продольные оптические фононные моды LO на частоте  $300\text{ см}^{-1}$ ,  $600\text{ см}^{-1}$ ,  $900\text{ см}^{-1}$ , линия  $300\text{ см}^{-1}$  (1LO) является наиболее интенсивной [102,103]. Существенно менее интенсивная колебательная мода 1LO может быть обнаружена в нерезонансном состоянии, при энергии лазера меньше энергии запрещенной зоны. Подобная зависимость от длины возбуждения позволит однозначно говорить о присутствии наночастиц CdS в композите.

На рисунке 3.2.4 приведены обработанные (с вычетом фона) КР-спектры в диапазоне  $100\text{--}700\text{ см}^{-1}$  порошков  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ . Спектры регистрировали при возбуждении лазером с длиной волны  $\lambda = 633\text{ нм}$  ( $1.96\text{ эВ} < E_g$ ) и  $514\text{ нм}$  ( $2.41\text{ эВ} > E_g$ ). КР - спектры не выявляют признаков значительной неоднородности в исследуемых порошках. Наиболее интенсивные пики в спектрах принадлежат фазам  $\text{TiO}_2$  (анатаза и брукита). Цифрами 1, 2, 3 обозначены порошки  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  со временем старения 1, 3, 4 часа, соответственно, 4 – немодифицированный нанокристаллический золь-гель  $\text{TiO}_2$ .

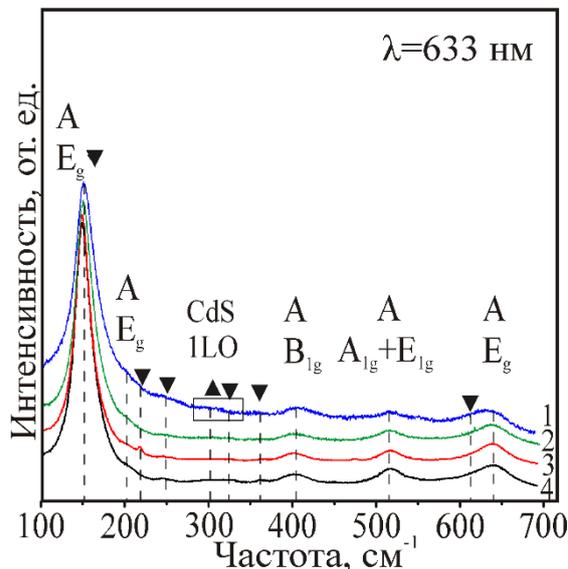


Рисунок 3.2.4 –КР-спектры порошков  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  (с вычетом фона) со временем старения 1 (1), 3 (2) и 4 часа (3). 4 – спектр нанокристаллического золь-гель  $\text{TiO}_2$ . Пики анатаза обозначены (A), пики CdS и брукита отмечены треугольниками и перевернутыми треугольниками соответственно.

Спектры комбинационного рассеяния в интервалах 90–250 и 275–345  $\text{см}^{-1}$  показаны на рисунке 3.2.5 а-б. Рисунок 3.2.5 а демонстрирует уширение и смещение основного пика (152  $\text{см}^{-1}$ )  $\text{TiO}_2$  в область больших частот от образца 3 к образцу 1, что говорит о незначительном падении размера нанокристаллитов  $\text{TiO}_2$  [90]. Обнаруженные колебательные моды на участке спектра 275–345  $\text{см}^{-1}$  (рисунок 3.2.5 б) приписываются моде 1LO (300  $\text{см}^{-1}$ ) CdS и модам  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  и  $B_{3g}$  (322  $\text{см}^{-1}$ ) брукита [24]. Размытая полоса с максимумом около 300–302  $\text{см}^{-1}$  в спектрах, возбужденных при 633 нм, наблюдается для всех порошков  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ , включая образец, где рентгеновские спектры не обнаруживают CdS. В условиях резонанса при длине волны лазера 514 нм данная полоса становится очень интенсивной, что согласуется с поведением 1LO моды CdS. Спектры в области от 280 до 340  $\text{см}^{-1}$ , возбужденные при 514 нм, представлены на вставках рисунков 3.2.5 б. Полная ширина на половине максимума (FWHM) этой одиночной полосы составляет 17  $\text{см}^{-1}$ . Согласно эмпирической зависимости FWHM от размера частиц

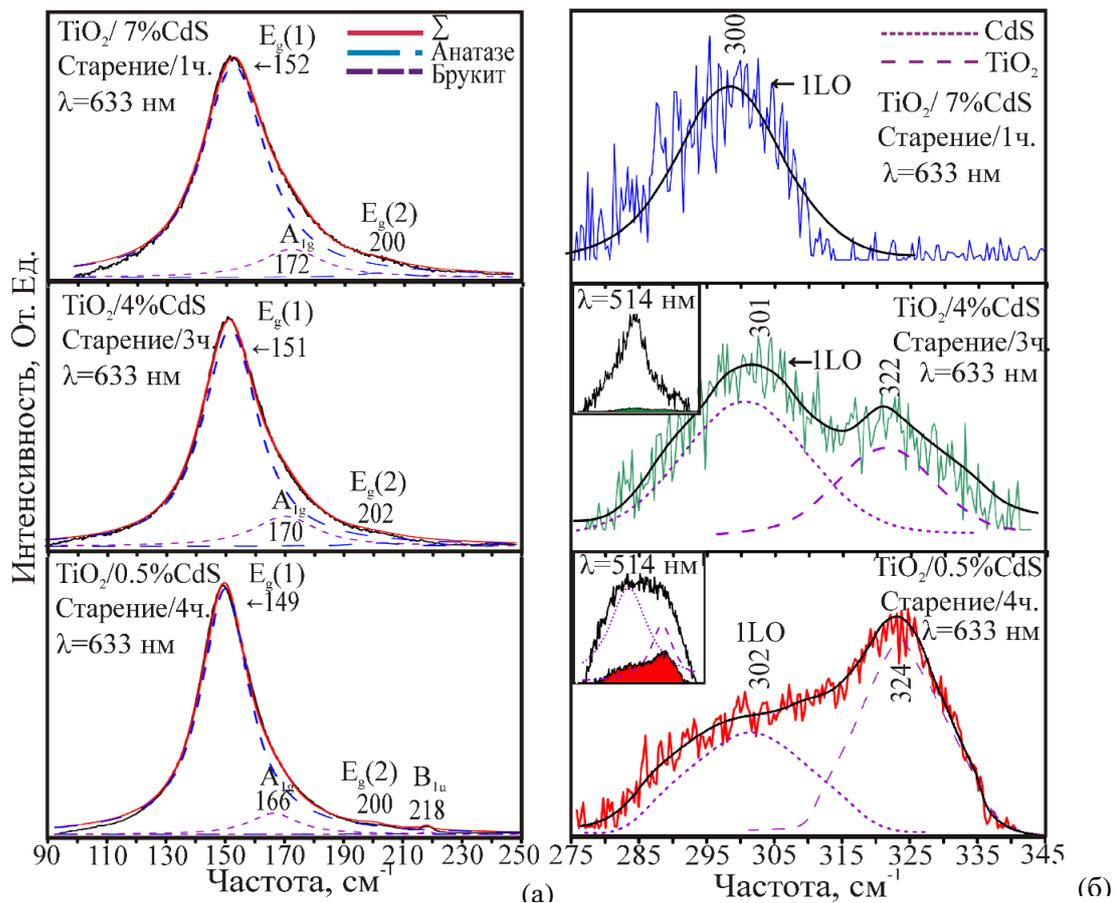


Рисунок 3.2.5 – КР-спектры порошков  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ : (а) Разложение основного пика  $\text{TiO}_2$ . (б) Пики первого обертона CdS 1LO (301  $\text{см}^{-1}$ ) и моды брукита  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$ ,  $B_{3g}$  (322  $\text{см}^{-1}$ ) в интервале 275  $\text{см}^{-1}$  – 345  $\text{см}^{-1}$ , на вставках – сравнение спектров для возбуждений 514 нм и 633 нм.

CdS [103], подобное размытие колебательного пика 1LO должно соответствовать среднему размеру частиц CdS не менее 4,5–5 нм. Средние размеры частиц CdS, оцененные по положению 1LO фононной моды, близки к этим значениям и варьируются от 5 до 6 нм. Эти результаты подтверждают, что не существует значительных вкладов ни от частиц CdS с меньшими размерами, ни от аморфоподобных частиц, для которых можно было бы ожидать гораздо большего размытия и сдвига пика 1LO.

### **3.2.3 Локальное окружение наночастиц CdS, иммобилизованных в анатаз/брукит/аморфную матрицу: влияние времени старения**

Как показано выше (раздел 3.2.1), в зависимости от времени старения оксидная матрица композитов  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  изменялась от богатой аморфной компонентой до полностью нанокристаллической с двухфазной структурой анатаз/брукит. Исследуя локальное окружение иммобилизованных частиц CdS в различных матрицах, можно выявить влияние присутствия частиц CdS на протекание локальных фазовых превращений аморфного диоксида титана в анатаз и брукит, и установить предпочтительные гетероструктуры, образующиеся в композитах  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ . С этой целью было предпринято HRTEM исследование. Локальное окружение частиц CdS было изучено для двух композитов  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  с матрицей, богатой аморфным  $\text{TiO}_2$ , и с матрицей с хорошо откristализованной анатаз/брукитной структурой.

Для изучения локального окружения наночастиц CdS учитывались только частицы с осью зоны [001]. Согласно рентгеновским спектрам, иммобилизованные частицы имеют гексагональную структуру с беспорядком в упаковке слоев по оси  $c$ , так что только частицы с ориентацией [001], демонстрирующие полосчатый контраст (изображение плоскостей решетки) с осью симметрии 6-порядка, однозначно соответствуют частицам CdS в матрице  $\text{TiO}_2$ . В матрице  $\text{TiO}_2$  присутствуют тетрагональная (анатаз) и орторомбическая (брукит) фазы, не имеющие сечений решетки с симметрией 6-порядка. На высокоразрешающих изображениях для обоих композитов обнаружены частицы с полосчатым контрастом 6-симметрии (Рисунок 3.2.6). Для этих изображений межплоскостное расстояние составляет 0.36 нм, которое соответствует  $d(100)$  для гексагональной структуры CdS с неупорядоченной упаковкой слоев [90]. В композите  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ , синтезированном со временем старения геля 1 час, аморфная компонента на основе  $\text{TiO}_2$  составляет до 15–20 %. Статистические данные, полученные с HRTEM-изображений, показывают, что наночастицы CdS в этом композите обычно окружены большой аморфной областью в несколько десятков нанометров (Рисунок 3.2.6 а). Однако, в областях с хорошо кристаллизованной структурой преимущественным окружением наночастиц CdS являются нанокристаллиты брукита, а не анатаза, рисунок 3.2.7. Кроме того, на HRTEM-

изображениях можно видеть четкие межкристаллитные границы и формирование гетеропереходов CdS/брукит, рисунок 3.2.7.

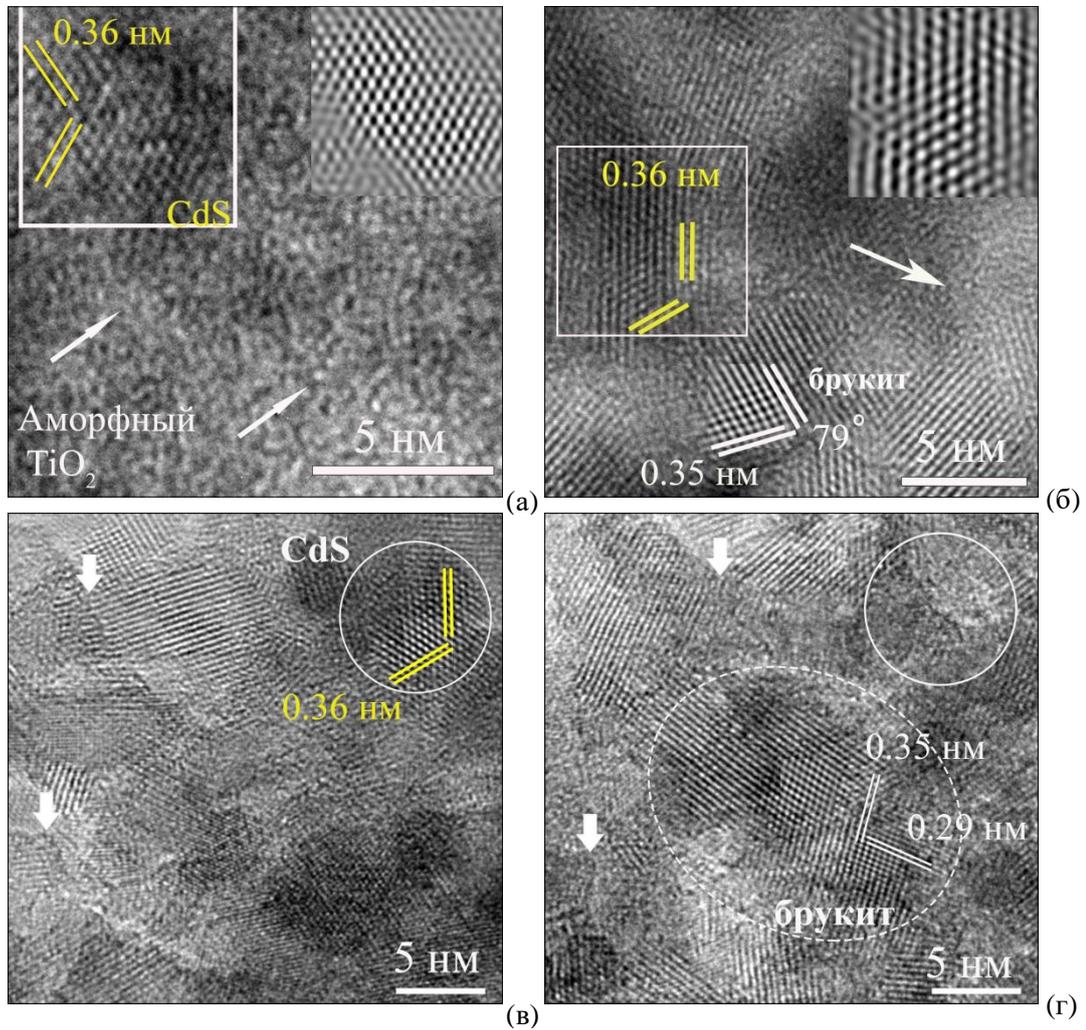


Рисунок 3.2.6 – HRTEM-изображения наночастиц CdS с осью зоны [001], иммобилизованных в матрицу  $\text{TiO}_2$ , богатую аморфной компонентой (а) и в анатаз/брукитную матрицу с аморфной компонентой не более 5% (б-г). Кристаллиты брукита с осью зоны [101] (б) и с осью зоны [1-24] (в, г) наблюдаются вблизи частиц CdS. Отфильтрованные изображения CdS приведены на вставках. Аморфные области показаны тонкими стрелками.

Для композита  $\text{TiO}_2/\text{C}$  с хорошо кристаллизованной анатаз/брукитной матрицей и малой долей аморфной компоненты (не более 5%) локальное окружение наночастиц CdS имеет другие особенности. Плохо упорядоченная структура наблюдается иногда в межкристаллитной области и составляет не более 1.5–2 нм. Следует отметить, что для идентификации фаз выбраны только HRTEM-изображения кристаллитов, проявляющие как минимум две системы плоскостей, так называемые “crossed lattice fringe” изображения, и их FFT-картины. Этот

подход позволяет, как правило, однозначно установить структуру кристаллита и его ориентацию (ось зоны), используя, при этом, расчетные дифракционные картины, полученные, как в нашем случае, в пакете CaRIne Crystallography. В большинстве случаев на HRTEM-изображениях вблизи наночастиц CdS обнаружены кристаллиты брукита, а не анатаза (Рис. 3.2.6 б-г, 3.2.8). Кроме того, видно образование гетероструктур CdS/брукит/анатаз и межкристаллитных границ брукит/анатаз (Рис. 3.2.8).

Наиболее часто наблюдаемые высокоразрешающие картины такого типа представлены на рисунках 3.2.6 б-г и 3.2.8. Подавляющее большинство изображений проявляло два типа полос решетки либо  $d_1 = 0.35$  нм и  $d_2 = 0.29$  нм, либо  $d_1 = 0.35$  нм и  $d_2 = 0.24$ . Наблюдаемые полосы решетки с межплоскостными расстояниями  $d_1$  и  $d_2$ , а также углы между ними

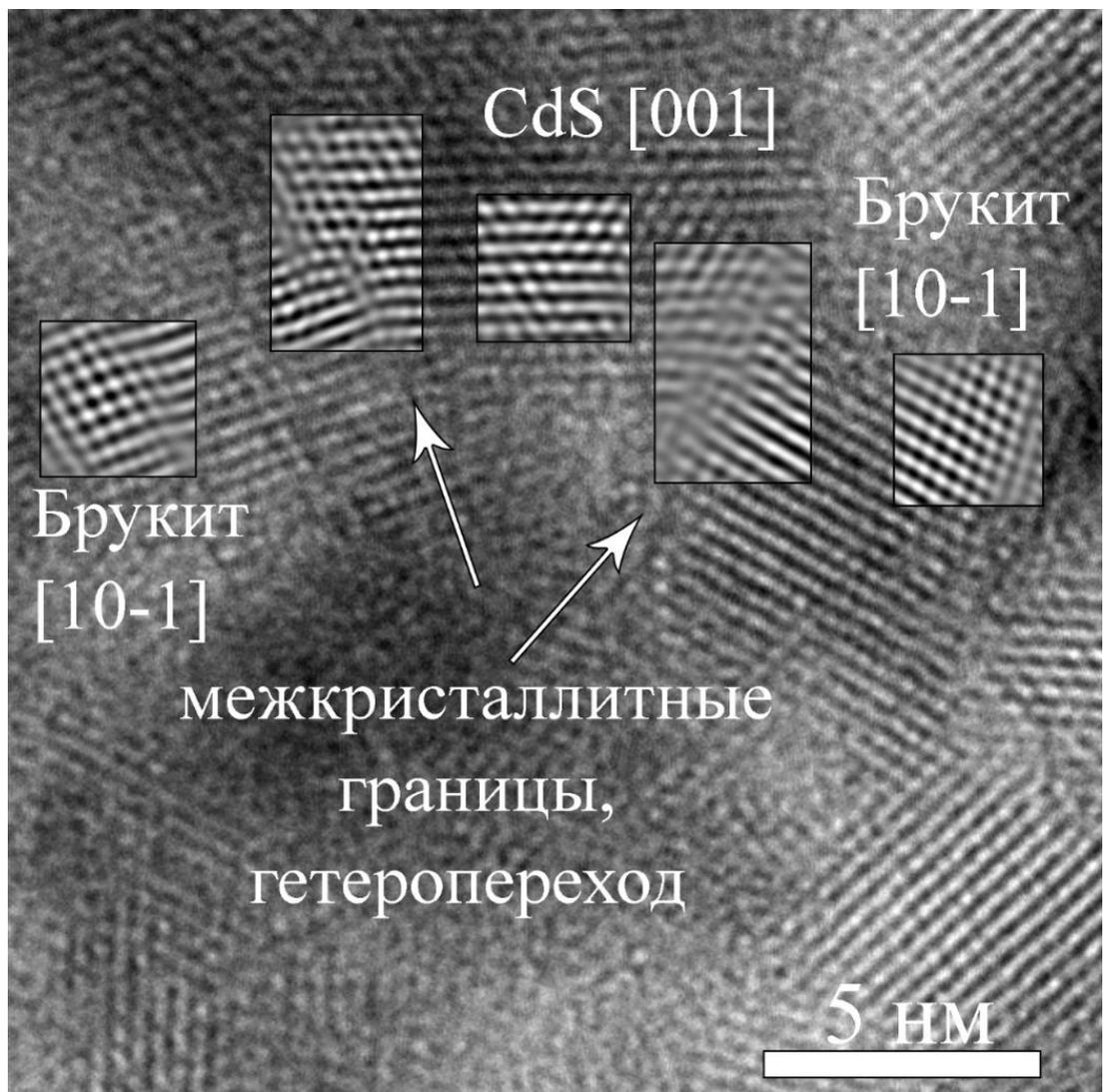


Рисунок 3.2.7 – HRTEM-изображение гетеропереходов CdS/брукит в композите, обогащенном аморфной компонентой.

Мы сделали оценку вероятности обнаружения брукита и анатаза с осями зон, включающими плоскости решеток с расстояниями 0.35, 0.29 и 0.24 нм. Для этого был использован теоретический подход «вероятность наблюдения изображений плоскостей кристаллитов» и его основная формула (2.2.2) [83]. Все возможные оси зон с расстояниями 0.35, 0.29 и 0.24 нм были рассчитаны в программе CaRIne Crystallography и хорошо соответствовали теоретическим диаграммам, определенным в работе [84]. Проведенные расчеты показали, что для случайно ориентированных нанокристаллитов вероятность наблюдения зон с указанными  $d_1$  и  $d_2$  для брукита превышает примерно в два раза вероятность наблюдения нанокристаллитов анатаза, что связано с более низкой симметрией кристаллической решетки для брукита [83, 85].

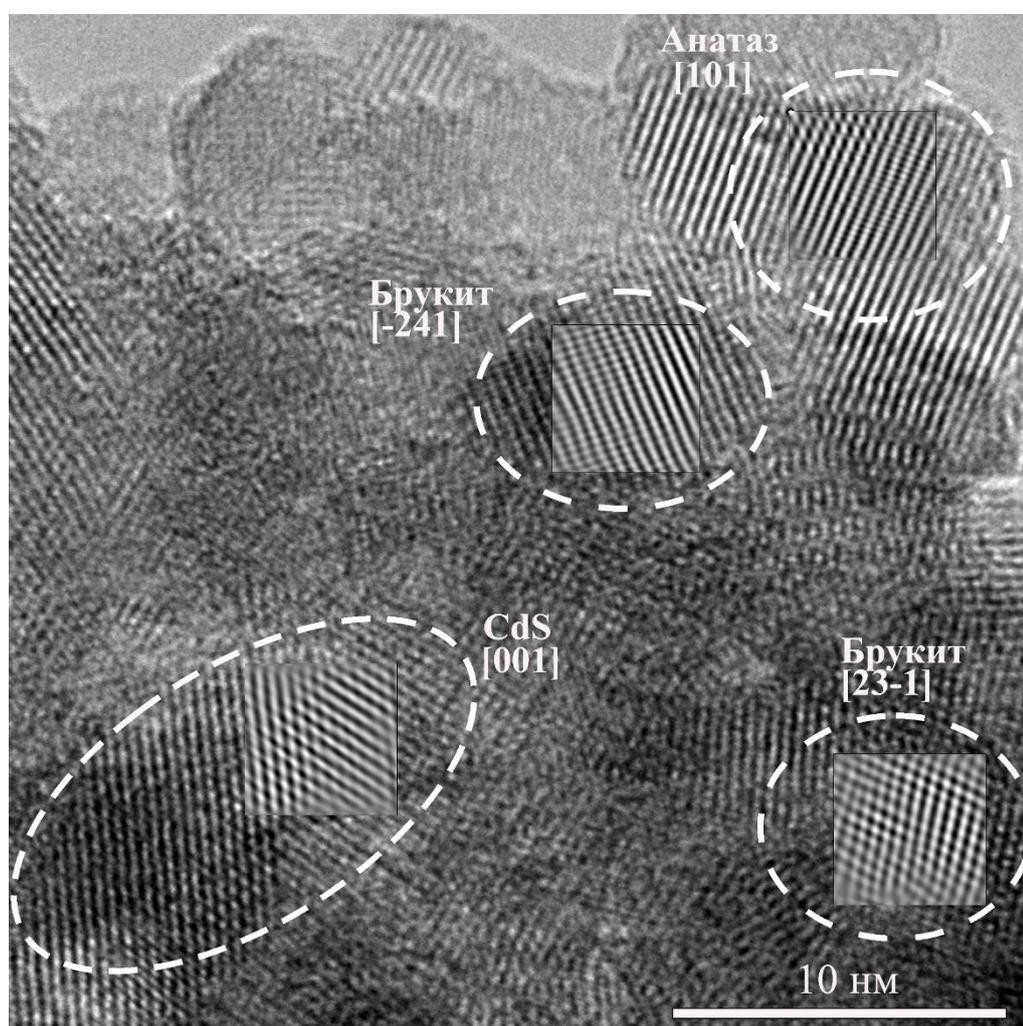


Рисунок 3.2.8 – HRTEM-изображение локального окружения наночастиц CdS в анатаз/брукитной матрице TiO<sub>2</sub>.

Следовательно, для матрицы 60% анатаза: 40% брукита без какого-либо предпочтительного распределения обеих фаз вероятность обнаружения семейств осей зоны брукита примерно в 1.3

раза выше, чем у осей зоны анатаза, что существенно отличается от наблюдаемого в эксперименте.

Результаты HRTEM-исследования и сделанных оценок показывают, что кристаллиты брукита являются предпочтительным окружением наночастиц CdS в матрице анатаза/брукита композита  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  с высокой степенью кристалличности. В этих образцах также идет формирование гетероструктур CdS/брукит/анатаз, способствующих лучшему электронному транспорту. Предпочтительное образование пар CdS/брукит также может способствовать лучшей сепарации носителей, поскольку брукит имеет глубокие электронные ловушки, более благоприятные для окислительно-восстановительных реакций, чем анатаз. Можно прогнозировать, что композиты  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  с высокой степенью кристалличности будут проявлять лучшие фотокаталитические свойства по сравнению с композитами  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  с плохо кристаллизованной матрицей, то есть с низкой степенью кристалличности.

### **3.2.4 Локальное окружение наночастиц CdS и стабильность частиц CdS @ $\text{TiO}_2$ с различными полиморфами $\text{TiO}_2$**

Предпочтительное локальное окружение наночастиц CdS, как показано выше, обнаружено для обоих типов композитов с многофазными матрицами диоксида титана. В порошках  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  с обогащенной аморфной фазой нанокристаллической анатаз/брукитной матрицей, частицы CdS окружены, как правило, аморфным диоксидом титана. Для порошков с хорошо откристаллизованной анатаз/брукитной матрицей, кристаллиты брукита более предпочтительны в окрестности CdS наночастиц. Наблюдаемые особенности локального окружения, наиболее вероятно, определяются различиями в энергиях взаимодействия между частицами CdS и матрицами, богатыми и бедными по содержанию аморфной фазы. Следовательно, предпочтительное локальное окружение формируется уже на стадии термического старения, когда происходят фазовые превращения аморфный диоксид титана  $\rightarrow$  анатаз и аморфный диоксид титана  $\rightarrow$  брукит. Тогда на ранних стадиях старения фазовое превращение из аморфного диоксида титана в кристаллические фазы подавляется в окрестности CdS наночастицы, благодаря более высокой стабильности композита ядро-оболочка CdS @  $\text{TiO}_2$  с аморфным  $\text{TiO}_2$ . Этот эффект трудно детектировать в макроскопическом масштабе рентгенофазовым анализом, поскольку низка концентрация иммобилизованных частиц CdS. На поздних стадиях старения, когда трансформация в кристаллические фазы происходит вблизи частиц CdS, предпочтительно формируются кристаллиты брукита, а не анатаза. Одно из следствий энергетической предпочтительности аморфной оболочки для частиц CdS-это обнаруженное снижение концентрации иммобилизованных частиц CdS с увеличением времени

старения и снижением содержания аморфной фазы. Частицы CdS слабее удерживаются в кристаллической матрице в процессе термического старения. Действительно, аморфная матрица может быть энергетически более предпочтительна для инкорпорации наночастиц неродственной структуры, поскольку в ней возможно формирование нерегулярного усредненного интерфейса с максимальным числом межатомных связей и минимально низким структурным несоответствием [20].

Вывод об энергетической предпочтительности оболочки из кристаллитов брукита, сделанный на основании анализа HRTEM изображений, не столь очевиден, но он поддерживается результатами теоретических расчетов методом молекулярной динамики, рисунок 3.2.9 [90]. Согласно этим расчетам термодинамическая стабильность композитной частицы CdS @ TiO<sub>2</sub> типа ядро/оболочка падает в ряду аморфный диоксид титана > поликристаллический брукит > поликристаллический анатаз (Таблице 3.2.1). Оценка энергии когезии, приведенная к площади поверхности, показывает, что решающим фактором в стабильности этих частиц является вклад энергии поверхностного взаимодействия, которая также падает в ряду аморфный диоксид титана > поликристаллический брукит > поликристаллический анатаз.

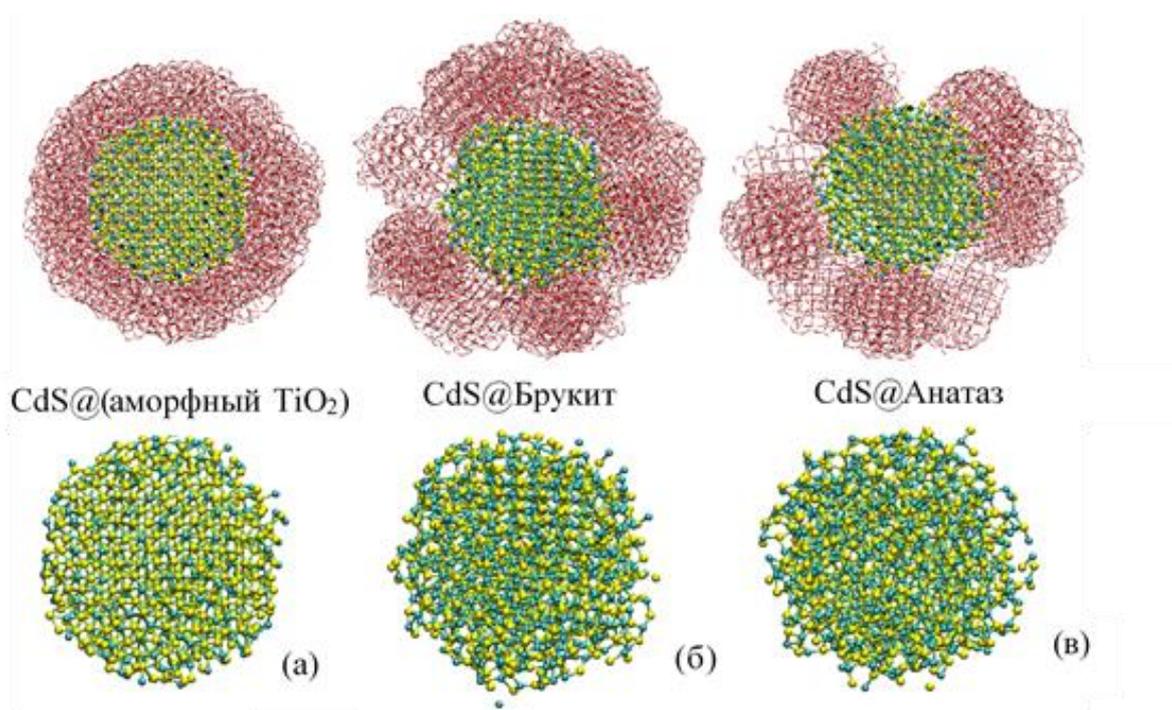


Рисунок 3.2.9 – Морфологии композитных частиц CdS@TiO<sub>2</sub> в термодинамическом равновесии после МД-отжига в зависимости от полиморфного состояния оболочки TiO<sub>2</sub>: аморфный диоксид титана (а), брукит (б) и анатаз (в).

Таблица 3.2.1 – Энергии  $E$  композитной наночастицы  $\text{CdS} @ \text{TiO}_2$  «ядро-оболочка» и энергии когезии  $\Delta E$ , отнесенные к числу поверхностных атомов, либо к площади поверхности раздела [90].

$\text{TiO}_2$ фаза	$\Delta E$ ,		
	$\text{CdS} @ \text{TiO}_2$ эВ/атом	эВ/ $\text{CdS}$ - поверхност- ный атом	кДж/ $\text{м}^2$
Аморфное	-12.1478	-3.0480	-0.5654
Брукит	-12.1403	-1.5022	-0.2787
Анатаз	-12.1239	-1.3937	-0.2585

### 3.2.5 Фотолюминесцентные свойства композитов $\text{TiO}_2/\text{CdS}$

Фотолюминесцентные свойства композитов  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  были исследованы в зависимости от времени старения, проведено также сравнение фотолюминесцентных свойств композитов,  $\text{TiO}_2$  золь-гель порошков и  $\text{CdS}$  коагулированных порошков. Присутствие эффектов фотолюминесценции и их зависимость от времени старения наблюдались уже на Рамановских необработанных (без вычета фона) спектрах композитов, возбужденных при длине волны 633 нм (Рисунок 3.2.10) [104]. Видно, что с увеличением времени старения интенсивность фона, связанного с вкладом фотолюминесцентных эффектов падает. Для более детального исследования эффектов фотолюминесценции спектры были получены при возбуждении лазером с длиной волны  $\lambda = 480$  нм (Рисунок 3.2.11).

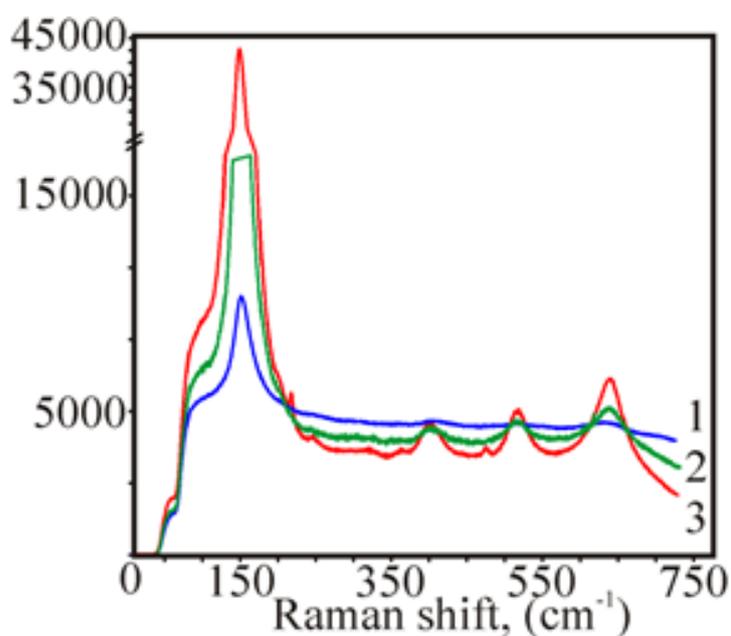


Рисунок 3.2.10 – Рамановские спектры (без вычета фона) композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$  со временем старения геля 1 (1), 3 (2) и 4 (3) часа.

Исследование показало, что фотолюминесценция композитов включает «зеленые» и «красные» полосы, вплоть до БИК области. Интенсивность последовательно снижается с увеличением времени старения, рисунок 3.2.11 а. Анализ спектров методом многопиковой гауссовой аппроксимации установил, что спектры фотолюминесценции композитов  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  аддитивно включают все основные полосы, характерные для немодифицированного нанокристаллического  $\text{TiO}_2$ , подробно описанного в разделе 3.1.3, и коагулированных порошков  $\text{CdS}$ . Так, на спектрах композитов  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  можно выделить следующие полосы характерные для дефектного  $\text{TiO}_2$ , с центром около 2.3–2.4 эВ (539–516 нм), 2.1 эВ (580 нм), 1.95 эВ (633 нм) и 1.85 эВ (1.85 нм). Все наблюдаемые полосы эмиссии в видимой области спектра связаны с излучательной рекомбинацией на поверхностных дефектах, являющихся доминантными центрами ловушками электронов. Это различные кислородные вакансии, гидроксильные группы и центры  $\text{Ti}^{3+}$  [96]. Выделяются также и полосы, характерные для наночастиц  $\text{CdS}$  (Рис. 3.2.11 б): полоса с центром 2.3 эВ, связанная с рекомбинацией электронов, захваченных  $\text{Cd}$ -ионами в межузельных положениях, полоса 1.75 эВ, относимая к поверхностным дефектам ловушкам [104, 105]. Заметного смещения соответствующих полос не выявлено, а их интенсивность снижается с увеличением времени старения. Аналогичное поведение фотолюминесценции в зависимости от времени старения установлено для немодифицированного  $\text{TiO}_2$ , что указывает на снижение концентрации структурных дефектов ловушек типа кислородных вакансий, центров  $\text{Ti}^{3+}$  и гидроксильных групп [96] в матрице диоксида титана в композите. Падение интенсивности полос от  $\text{CdS}$  наночастиц коррелирует с уменьшением их содержания в композитах с увеличением времени старения (см. раздел 3.2.2–3.2.4).

Известно, что для большинства модифицированных фотокатализаторов на основе  $\text{TiO}_2$ , выполняется обратная корреляция фотокаталитической способности и фотолюминесценции, которая характеризует эффективность процессов разделения фотогенерированных носителей [106]. Чем выше интенсивность фотолюминесценции (излучательной рекомбинации носителей), тем ниже степень разделения фотогенерированных носителей, тем меньше фотокаталитическая активность. Полученные результаты позволяют прогнозировать, что максимальной фотокаталитической активностью будут обладать композиты, синтезированные при длительных временах старения. Кроме того, как показано выше в разделе 3.2.3, в данных композитах наблюдается большое количество гетераструктур  $\text{CdS}$ /брукит/анатаз (по сравнению с композитами, полученными со временем старения 1 час), что так же будет улучшать транспорт носителей заряда за счет подходящего выстраивания уровней зонной структуры. Этот прогноз согласуется с данными по фотокаталитической активности композитов  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  при окислении гидрохинона, приведенными в работе [90].

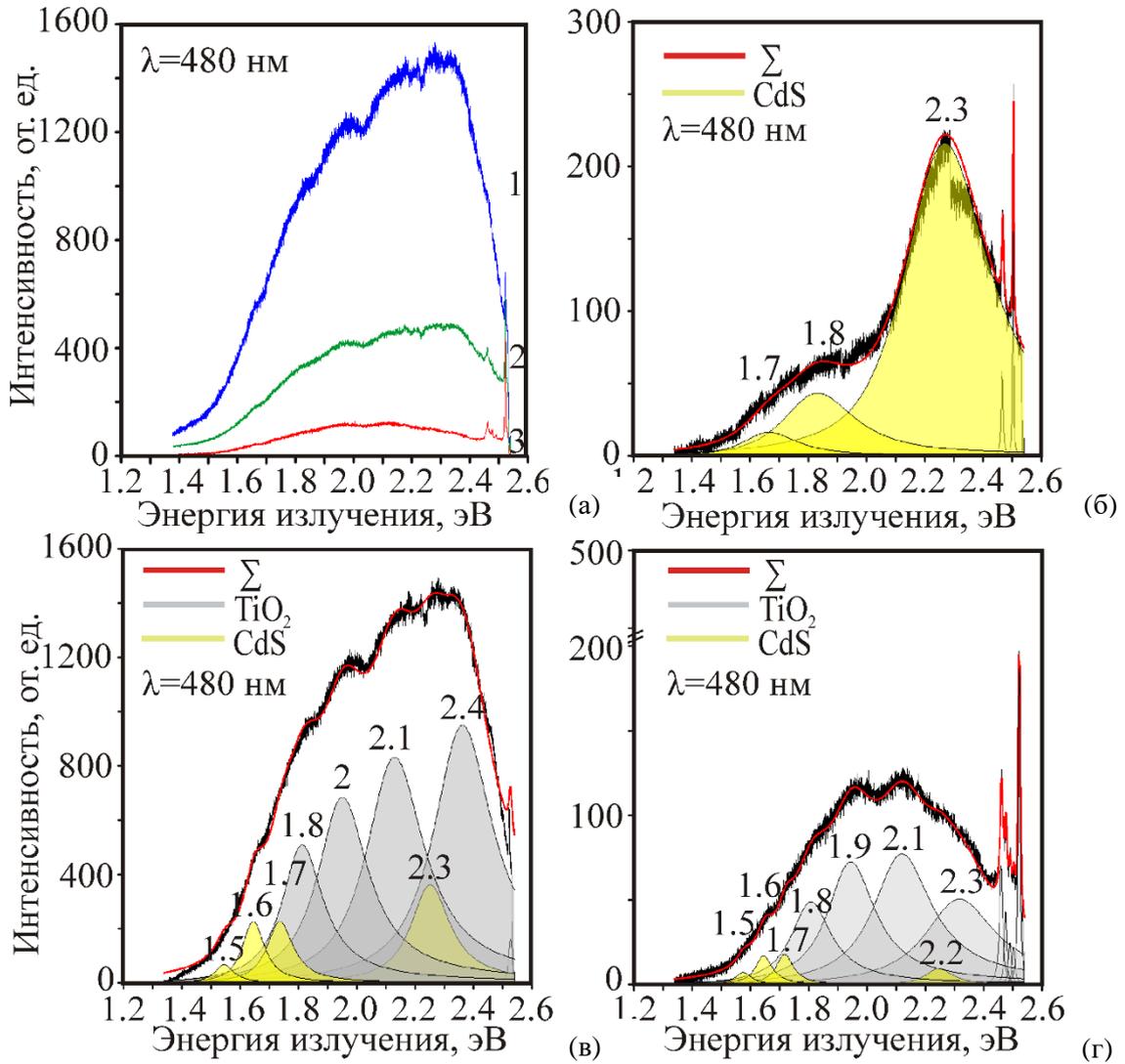


Рисунок 3.2.11 – (а) Спектры ФЛ композитов  $\text{TiO}_2 / \text{CdS}$ , со временем старения 1 (1), 3 (2) и 4 ч (3) при температуре кипения. (б) ФЛ спектр  $\text{CdS}$ , (в) и (г) Разложение ФЛ спектров образцов с наименьшим и наибольшим временем старения; определены основные вклады, характерные для дефектного  $\text{TiO}_2$  и наночастиц  $\text{CdS}$  [104].

## ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3.2

1. Для композитов  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  ( $\text{CdS}$  не более 7%), полученных прямым золь-гель методом, увеличение времени термического старения геля приводит к фазовому превращению диоксидной матрицы из аморфного состояния в нанокристаллическое состояние с анатаз/брукитной структурой, с высоким содержанием брукита до 30%. Кинетика превращения в композитах близка к таковой для немодифицированного золь-гель  $\text{TiO}_2$ .

2. Методом HRTEM и резонансной КР спектроскопии доказан факт иммобилизации  $\text{CdS}$  наночастиц в  $\text{TiO}_2$  анатаз/брукитную матрицу прямым золь-гель методом. Анализ HRTEM изображений с оценкой “вероятности наблюдения изображений плоскостей решетки кристаллитов” показал, что предпочтительным окружением для наночастиц  $\text{CdS}$  является брукит в полностью закристаллизованной анатаз/брукиной матрице и аморфный диоксид титана в матрице, богатой аморфной фазой. Для композитов с полностью закристаллизованной матрицей наблюдаются гетероструктуры  $\text{CdS}/\text{брукит}/\text{анатаз}$  и  $\text{CdS}/\text{брукит}$ . Предпочтительное окружение рассматривается как результат снижения термодинамической стабильности композитных частиц  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  в ряду аморфный  $\text{TiO}_2 > \text{брукит} > \text{анатаз}$ .

3. Композиты  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  с хорошо закристаллизованной и богатой брукитом матрицей демонстрируют минимальную фотолуминесценцию, что связывается с формированием наблюдаемых на HRTEM изображениях предпочтительных гетероструктур  $\text{CdS}/\text{брукит}/\text{анатаз}$  и  $\text{CdS}/\text{брукит}$ , благоприятных для улучшенной сепарации фотогенерированных носителей. Для этих композитов прогнозируется фотоактивность, повышенная по сравнению с композитами с высоким содержанием аморфного  $\text{TiO}_2$ .

### **3.3 Структурно-спектроскопические, фотолюминесцентные и электрохимические свойства композитов TiO<sub>2</sub>/C, полученных воздушным термолизом гликолята титана**

Основной материал главы изложен в работах:

1. Novel testing procedure of area-specific exchange current density for photoactive powder: Application in PEC water splitting / E.S. Ulyanova, S.N. Shkerin, E.V. Shalaeva et. al. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2021. – V. 46. – P. 16888–16898.

2. Structural, spectroscopic and improved photochemical properties of TiO<sub>2</sub>/C composites with anatase/brookite matrix, prepared by air-thermolysis of microspherical titanium glycolate / E.S. Ulyanova, E.V. Shalaeva, V.N. Krasil'nikov et. al. // Materials Chemistry and Physics. – 2024. – V. 323. – P. 129638.

#### **3.3.1 Образование анатаз/брукитной матрицы в микросферических композитах TiO<sub>2</sub>/C, полученных термолизом. Влияние содержания углеродной компоненты на фазовый состав**

В этом разделе представлены результаты исследования твердофазных продуктов термолиза гликолята титана на воздухе и в инертной атмосфере, а также их термической стабильности, чтобы выяснить влияние углеродсодержащей компоненты на структурные характеристики TiO<sub>2</sub> матрицы. Температура воздушного термолиза варьируется от 300 °С до 400 °С. Выбранный интервал включает температуру разложения гликолята титана [78], а верхний интервал и длительность отжига 2 часа обеспечивают, согласно данным работы [77], степень кристалличности, близкую к 100%.

##### **3.3.1.1. Термолиз на воздухе при температурах 300 °С, 350 °С, 400 °С и гелиевой атмосфере при 350 °С**

Спектры рентгенофазового анализа, изображения сканирующей микроскопии и Рамановские спектры продуктов воздушного термолиза для температур 300 °С (2 ч), 350 °С (1.3 ч, 2 ч), 400 °С (2 ч) представлены на рисунках 3.3.1, 3.3.2 и 3.3.3, соответственно. В таблице 3.3.1 приведены структурные характеристики композитов, полученные при моделировании рентгеновских спектров в программе PCW, и данные о составе продуктов термолиза. Изображения сканирующей микроскопии демонстрируют, что продукты термолиза сохраняют морфологию прекурсора. Однако, рентгеновские и КР-спектры показывают существенные изменения структурно-фазовых свойств продуктов воздушного термолиза в зависимости от температуры термолиза в интервале 300–400 °С. Продукт термолиза является полностью

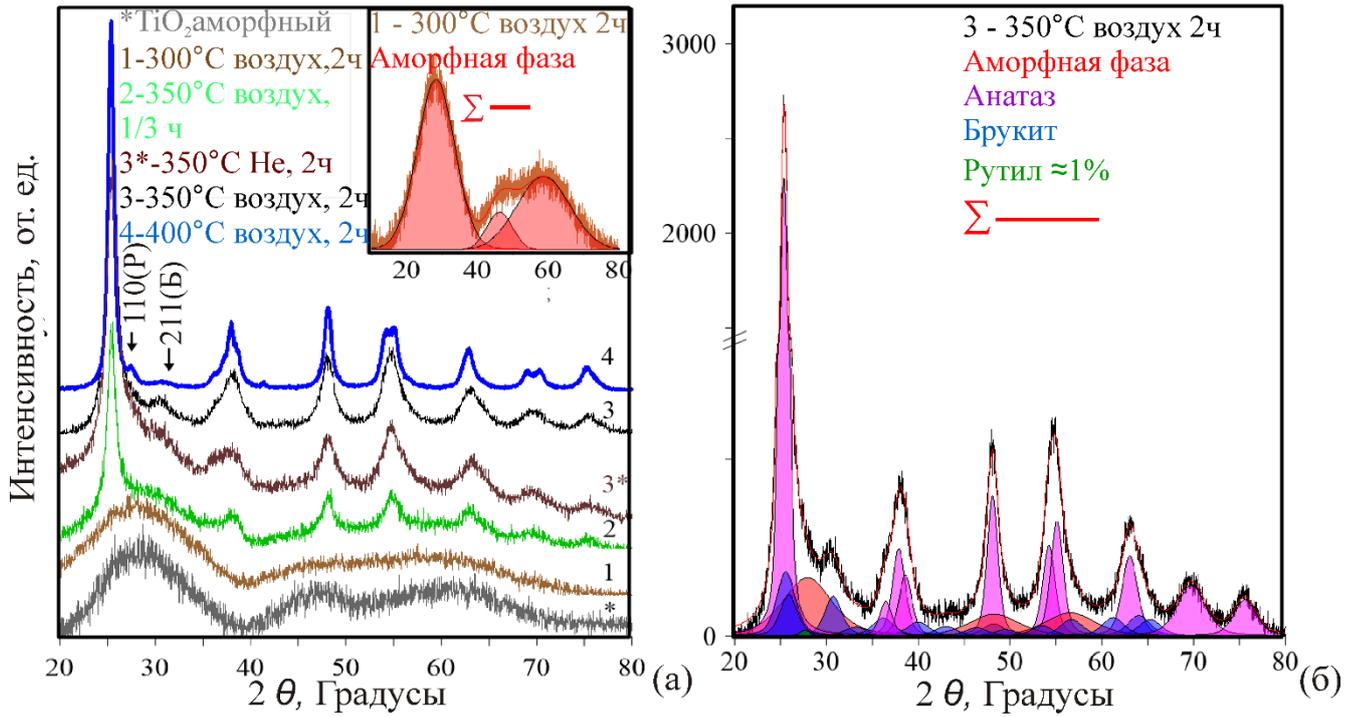


Рисунок 3.3.1 – Рентгенограммы продуктов термолитза, полученных при температуре 300 °С, 350 °С, 400 °С на воздухе и при 350 °С в атмосфере He (а). Рентгенограмма и профили, рассчитанные с использованием четырехфазной модели (анатаз, брукит, аморфный, рутил) (б). \*Рентгенограмма для аморфного TiO<sub>2</sub>, полученного золь-гель способом. На вставке приведено разложение спектра продукта при температуре термолитза 300 °С.

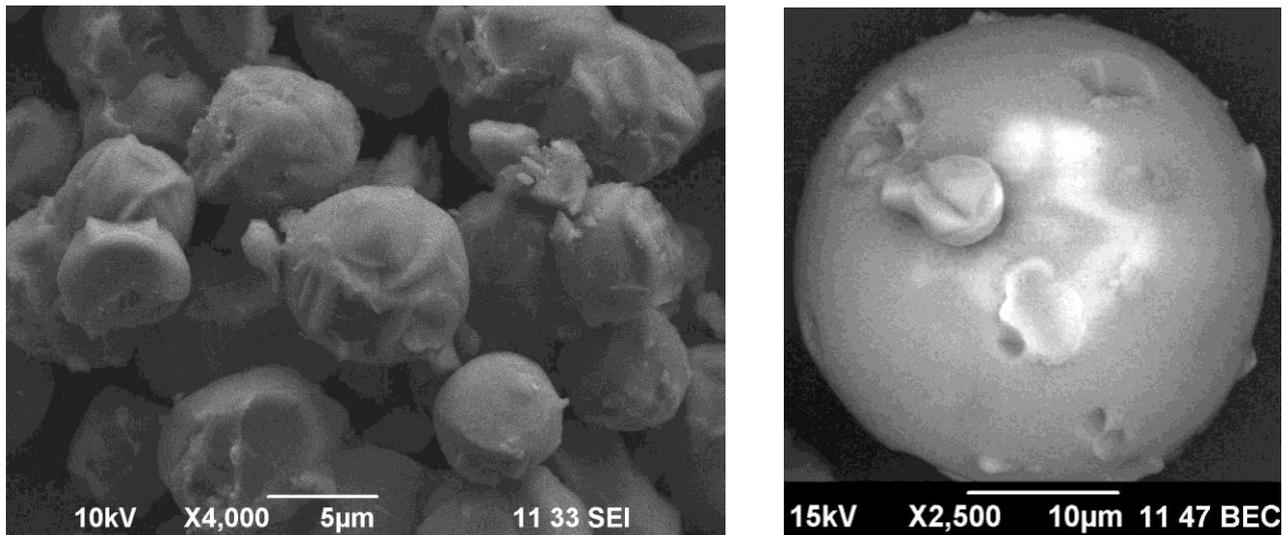


Рисунок 3.3.2 – SEM-изображения продуктов воздушного термолитза микросферического гликолята титана. Температура термолитза 350 °С.

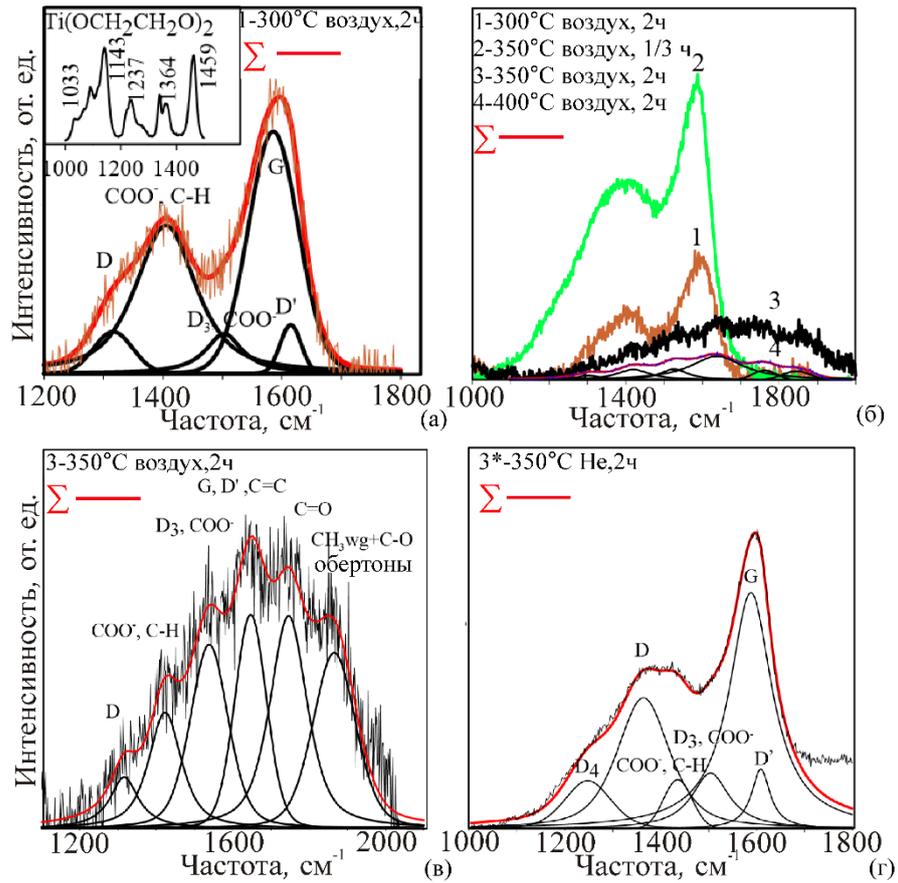


Рисунок 3.3.3 – Спектры комбинационного рассеяния углеродосодержащей компоненты продуктов термолитиза, полученных при температурах 300 °С (2 ч.), 350 °С (2 ч.), 400 °С (2 ч.) на воздухе (а-в) и 350 °С (2 ч.) в He-атмосфере (г). Разложение спектра Рамана для продукта термолитиза (350 °С (2 ч.), воздух) проведено по полосам  $D$  ( $1316\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{COO}^- \nu_{\text{as}}$ ,  $\text{C-H}$  ( $1423\text{ см}^{-1}$ ),  $D_3$ ,  $\text{COO}^- \nu_{\text{as}}$  ( $1538\text{ см}^{-1}$ ),  $G$ ,  $D'$ ,  $\text{C=C}$  ( $1647\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{C=O}$  ( $1746\text{ см}^{-1}$ ), обертонов  $\text{CH}_3 + \text{C-O}$  ( $1835\text{ см}^{-1}$ ) (Таблица 3.3.2).

рентгено-аморфным при температуре 300 °С и длительности отжига 2 ч. Моделирование спектра рентгено-аморфного продукта термолитиза рентгеновским спектром нанопорошка  $\text{TiO}_2$  с аморфной структурой, полученного золь-гель методом, показывает, что основу твердофазного продукта термолитиза при 300 °С составляет рентгено-аморфный диоксид титана, вставка на рисунке 3.3.1. Согласно Рамановским спектрам, в рентгено-аморфном образце колебательные полосы исходного гликолята титана не обнаруживаются, но присутствуют полосы  $D$  ( $1316\text{ см}^{-1}$ ) и  $G$  ( $1585\text{ см}^{-1}$ ), а также  $D_3$  ( $D''$ ) ( $1502\text{ см}^{-1}$ ),  $D_2$  ( $D'$ ) ( $1614\text{ см}^{-1}$ ), типичные для разупорядоченного углерода, вероятнее всего, гидрогенизированного [107, 108, 109], рисунок 3.3.3 (а). В таблице 3.3.2 приведены результаты разложений спектров Рамана продуктов термолитиза в интервале  $1100\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ . Кроме того, есть мода карбоксильной группы  $\text{COO}^-$  ( $1405\text{ см}^{-1}$ ) [110], что согласуется с данными химического анализа. Свободный углерод

составляет 13.3 мас. % и 0.3 мас. % – углерод-содержащие органические группы. Для исходного гликолята содержание углерода составляет 28.5 мас. %.

Таблица 3.3.1 – Структурные и химические данные композитов TiO<sub>2</sub>/C, полученных термолизом микросферического гликолята титана.

N/N	Синтез	Кристалличность (оценка из РФА, %)	Фазовый состав, %	Размер кристаллитов, nm	Содержание углерода (общий/свободный, мас.%)
1	Воздушный термолиз (300°C, 2 ч)	0 amorphous	–	–	13.6/13.3
2	Воздушный термолиз (350°C, 1/3h)	45	~30 Б/ 70 А	3.5 Б/ 9.5 А	2.9/2
3	Воздушный термолиз (350°C, 2 ч)	75	~40 Б/ 60 А	4.5 Б/ 9.5 А	1.4/1.3
3*	He-термолиз (350°C, 2 ч)	46	~30 Б/ 70 А	3 Б/ 8 А	15.7/15.5
4	Воздушный термолиз (400°C, 2 ч)	98	15 Б/ 78 А/ 7 Р	9 Б/ 13 А	0.73/0.7
5	Воздушный термолиз 350°C (2 ч) + 400°C(2 ч) He	~90	25 Б/ 71 А/ 4 Р	7 Б/ 10.5 А	~ 0.7/0.7
6	Воздушный термолиз 350°C (2 ч) + 450°C(2 ч) He	98	20 Б/ 75 А/ 5 Р	9.5 Б/ 12 А	0.35/0.3
7	Воздушный термолиз 350°C (2 ч) + 420°C(2 ч)	100	12 Б/ 85 А/ 3 Р	11 Б/ 16А	1.73/-
8	Воздушный термолиз 350°C (2 ч) + 450°C(2 ч)	100	94 А/ 6 Р	17 А/ 20 Р	~ 1/-
9	Воздушный термолиз 300°C (2 ч) + 350°C (2 ч)	0 amorphous	–	–	2.6/2.5
10	Воздушный термолиз 300°C (2 ч) + 400°C (2 ч)	100	7 Б/ 92 А/ 1 Р	7 Б/ 17 А	0.4/0.3
*	TiO <sub>2</sub> , золь-гель	100	33 Б/ 67 А	8 Б / 8 А	0.8/-

Таким образом, спектры порошковой рентгеновской дифракции и спектры Рамана показывают, что при 300 °С и длительном отжиге (2 ч) продукт термолиза – это рентгено-аморфный композит TiO<sub>2</sub>/C, богатый углеродом, и, следовательно, разложение гликолята титана сферической морфологии происходит, что согласуется с данными ДТА, рисунок 3.3.4. Заметный экзотермический эффект и падение массы начинается еще до 300 °С; при этой температуре, где идет наиболее интенсивное окисление углерод-содержащих остатков, еще не достигнута, и реакция сопровождается значительной карбонизацией продукта термолиза. Возможность аналогичных реакций разложения органо-металлических гликолятных комплексов переходных металлов при пониженных температурах отмечалась ранее.

Таблица 3.3.2 – Положение колебательных мод ( $\text{cm}^{-1}$ ) углеродсодержащей компоненты в КР-спектрах продуктов термолита.

Образец	Положение колебательных мод ( $\text{cm}^{-1}$ )								
	D4, [107 ]	D, [107 ]	COO <sup>-</sup> vs [110], CH <sub>wag</sub> [111]	D3 [107], COO <sup>-</sup> vas [110]	G, [107, 111]	D', [107]	C=C, [111]	C=O, [111]	CH <sub>3</sub> wg+C-O, оберто
1		1316	1405	1502	15855	1614			
2	1226	1371		1515		1580		1701	
3		1316	1423	1538		1647		1746	1835
4		1307	1423	1529		1641		1766	1850
5		1306	1415	1532		1646		1754	1868
6		1324	1419	1536		1654		1755	1843
7			1426	1540		1643		1762	1878
9		1315	1411		1586.	1617			
10		1312	1419	1524		1641		1765	1862
3*	1247	1363	1435	1503	1587	1608			
*		1315	1425	1527		1630		1747	

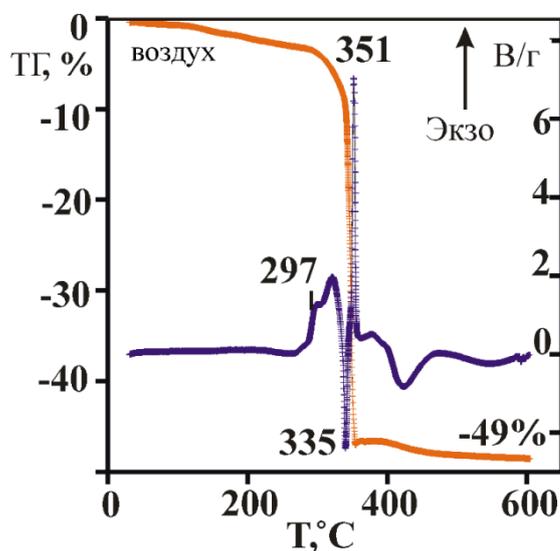


Рисунок 3.3.4 – Кривые ТГ-ДТА гликолата титана, полученные на воздухе.

При увеличении температуры термолита до 350 °C в сферических агрегатах начинает происходить интенсивное окисление углерод-содержащих групп гликолата титана и их удаление. На дериватограмме гликолата титана (Рисунок 3.3.4) при 350 °C наблюдается резкое

падение массы на 46.5%, что близко к теоретическому значению, и интенсивный экзотермический пик с началом на 322 °С и максимумом на 351 °С, который прерывается маломощным эндотермическим пиком на 335 °С. Эндотермический пик, наиболее вероятно, связан с процессом удаления летучих продуктов окисления гликолята, тогда как экзотермический пик с общим тепловым эффектом около 208 Дж/г с процессами окисления гликолята и кристаллизацией аморфного диоксида [112], рисунок 3.3.4. С увеличением температуры термолиза Рамановский спектр принципиально меняется, рисунок 3.3.3 б, в. Разложение спектра Рамана для образца, отожженного при 350 °С (2 ч) демонстрирует (Таблица 3.3.2), что процесс карбонизации незначителен: малоинтенсивные моды 1316  $\text{cm}^{-1}$  ( $D$ ) и 1647  $\text{cm}^{-1}$  (неразрешенные состояния  $G$ ,  $D'$ , и  $C=C$ ) могут быть отнесены к полимерподобному гидрогенизированному углероду C-H [111]. Содержание свободного углерода составляет только 1.3 мас.% (Таблица 3.3.1). Напротив, более значительными становятся вклады окисленных углерод-содержащих групп; растет интенсивность мод ионизированной карбоксильной группы  $\text{COO}^- \nu_s$  (~1420  $\text{cm}^{-1}$ ) и  $\nu_{as}$  (~1530  $\text{cm}^{-1}$ ), а также моды карбонильной  $\text{C=O}$  группы (1746  $\text{cm}^{-1}$ ).

Рентгеновские спектры подтверждают, что процесс интенсивного окисления сферических агрегатов гликолята сопровождается появлением кристаллической компоненты, ее доля увеличивается со временем отжига, 45% для 0.3 ч. и 75% для 2 ч. (Рисунок 3.3.1, Таблица 3.3.1). Полнопрофильный анализ в пакете PCW показывает, что кристаллическая компонента продукта термолиза содержит две фазы (анатаз + брукит) и является нанокристаллической, а содержание и размеры кристаллитов растут со временем отжига (Таблица 3.3.1). Для времени отжига 2 ч. содержание брукита в кристаллической матрице достигает 35–40%. Электронная дифракция, HRTEM изображения и Рамановский спектр (Рисунок 3.3.5) образца, полученного термолизом в течение 2 ч, также соответствуют двухфазной кристаллической матрице. На Рамановских спектрах наблюдаются все 6 мод, и наиболее интенсивные моды брукита (Таблица 3.3.3). При температуре отжига гликолята титана 400 °С (2 ч.), содержание брукита заметно снижается до 15%, кристаллическая матрица становится трехфазной, появляются пики рутила.

Исследование продемонстрировало, что в узком диапазоне температур в продуктах воздушного термолиза сферических агрегатов гликолята титана присутствует значительное количество брукита. Богатая брукитом кристаллическая матрица композита формируется в этих агрегатах при температуре термолиза не более 400 °С, но выше 300 °С, когда образуется рентгено-аморфный, богатый углеродом,  $\text{TiO}_2/\text{C}$  композит. Трансформация аморфное состояние  $\rightarrow$  кристаллический диоксид титана начинает интенсивно происходить при температуре 350 °С, чему, очевидно, способствуют два фактора. Первое, при этой температуре реакция разложения гликолята и окисление углерод-содержащих групп идет с наибольшей скоростью и

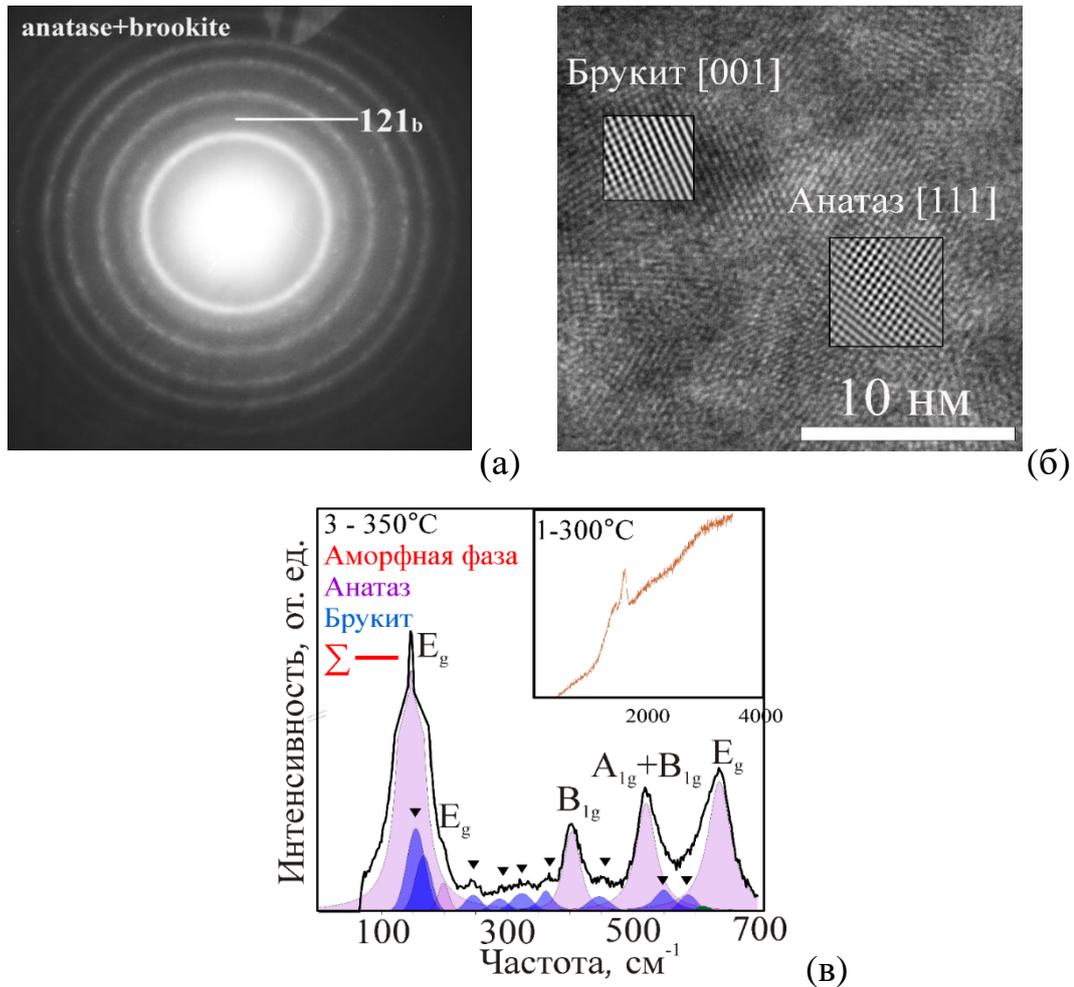


Рисунок 3.3.5 – Электронограмма (а), HRTEM-изображение (б) и КР-спектры продуктов воздушного термоллиза, приготовленных при 350 °С и 300 °С (на вставке) (в).

Таблица 3.3.3 – Положение пиков и полуширина мод колебаний (FWHM) в КР-спектрах продуктов термоллиза, отожженных в атмосфере гелия и на воздухе.

Моды Рамана	Положение пика/ FWHM (см <sup>-1</sup> )			
	отжиг -350 °С	отжиг - 350 °С – 400 °С He	отжиг - 350 °С – 450 °С He	отжиг -350 °С – 420 °С воздух
(E <sub>g</sub> ) А*	146.7/ 20.8	143.4/19.2	144. 2/ 16.2	145 / 15.1
(A <sub>1g</sub> ) Б	156.6 / 33	154.5 / 28	154 / 20.6	154.2 / 24.5
(B <sub>1g</sub> +B <sub>2g</sub> ) Б	169/ 38	165 / 34	162 / 21.5	164 / 22.3
(E <sub>g</sub> ) А	198 / 16,2	198 / 10.7	198 / 7.3	198 / 11.6
(A <sub>1g</sub> ) Б	247.0 / 18	246 / 18	246 / 16.8	246 / 30
(B <sub>1g</sub> ) Б	293 / 36	292 / 33.6	292 / 25	285 / 37
(B <sub>1g</sub> +B <sub>2g</sub> +B <sub>3g</sub> )Б	326/ 40	323 / 40	323 / 36	324.5 / 42
(B <sub>2g</sub> ) Б	361.3 / 20,4	362 / 20.4	362 / 21.5	366 / 35
(B <sub>1g</sub> ) А	403.3/ 32,5	400./ 31.5	399 / 29	398 / 28
(B <sub>1g</sub> ) Б	449 / 38	450 / 38	450 / 36.7	449.6 / 33
(A <sub>1g</sub> +B <sub>1g</sub> ) А	522/ 38	518/ 35	518.2 / 31	519 / 30.4
(A <sub>1g</sub> ) Б	549.2/ 45	547 / 37	545 / 36	546 / 37
(B <sub>2g</sub> ) Б	598. / 37	591 / 36	584 / 36	585.6 / 33
(E <sub>g</sub> ) А, (A <sub>1g</sub> ) Б	637,5 / 50	637/ 49	638.7 / 36	639.5 / 35

экзотермическим эффектом большой мощности, что дополнительно ускоряет диффузию атомных групп и кристаллизацию фаз  $\text{TiO}_2$ . Скорее всего, именно, с интенсивным экзотермическим эффектом следует связать повышенную степень кристаллизации в сферических продуктах термолиза по сравнению с викарсами [78] и наноразмерными частицами-волокнами [77] и сферическими коллоидами [113]. Из-за повышенного вклада поверхности для наноразмерных частиц тепловой эффект может быть снижен, и рентгено-аморфное состояние окажется более устойчивым. Второй фактор, в продукте термолиза на 350 °С понижена концентрация углеродсодержащей компоненты в виде полимерподобного углерода (не более 1.3 мас. %), присутствие которой подавляет кристаллизацию диоксида титана при больших концентрациях. Избыточная концентрация С-Н групп не раз отмечалась как критический фактор для кристаллизации  $\text{TiO}_2$  при синтезе из углерод-содержащих соединений титана [114, 115].

Перечисленные оба фактора – низкие концентрации углеродсодержащей компоненты и интенсивный экзотермический эффект химической реакции являются благоприятными для кристаллизации при термолизе гликолята титана на 350 °С не только анатаза, но и брукита. Для превращения аморфное → брукит необходима дополнительная активация, как отмечалось ранее [12, 49, 60, 80] при термолизной реакции это – экзотермический тепловой эффект. Кроме того, выше отмечена тенденция – повышение доли брукита в кристаллической матрице с уменьшением содержания свободного углерода (от 2 до 1.3 мас. %) при увеличении времени воздушного термолиза (от 0.3 ч. до 2 ч.). Чтобы выявить прямой эффект повышенной концентрации углеродистой компоненты на формирование анатаз/брукитной матрицы, проделаны изохронные 2 часовые отжиги гликолята титана при 350 °С в инертной атмосфере. Известно, что термолиз в инертной атмосфере сопровождается интенсивным процессом карбонизации [76].

Для продукта термолиза гликолята титана в Не-атмосфере содержание углеродной компоненты составляет около 15.7 мас. % (15.5 мас. % свободный углерод); согласно спектрам Рамана, это разупорядоченный графитизированный углерод (Таблица 3.3.1, Таблица 3.3.2, Рисунок 3.3.3 г). Продукт содержит до 54% рентгено-аморфной фазы, а доля брукита ниже, чем при термолизе на воздухе (Рисунок 3.3.1 а), и составляет не более 30%. Размеры кристаллитов обеих фаз уменьшаются, для анатазной фазы до 8 нм, для фазы брукита до 3 нм (то есть ОКР брукита имеет значение, предельное для обнаружения рентгенофазовым анализом). Структурные свойства продуктов термолиза, проведенного на воздухе и в инертной атмосфере при температуре 350 °С, выявляют ожидаемую корреляцию – повышенное содержание остаточного свободного углерода в продуктах термолиза вызывает понижение степени

кристаллизации диоксида титана, но при этом, превращение аморфное – брукит подавляется в большей степени, чем превращение аморфное – анатаз.

### 3.3.1.2 Термические отжиги продуктов низко-температурного воздушного термолиза (300 °С, 350 °С). Стабильность анатаз/брукитной матрицы

Для того, чтобы сформировать композиты с варьируемой степенью кристалличности, в том числе с высокой, и оценить термическую стабильность композитной структуры с анатаз/брукитной матрицей, полученной при 350 °С термолиза, проведены термические (ступенчатые) отжиги продуктов термолиза на воздухе и в инертной атмосфере. Рассмотрена также термическая стабильность рентгено-аморфного продукта 300 °С-термолиза, чтобы протестировать альтернативную схему для синтеза композита  $\text{TiO}_2/\text{C}$  с нанокристаллической анатаз/брукитной матрицей.

Прежде всего, отметим, что все продукты термолиза при дополнительных отжигах сохраняют свою микросферическую морфологию. На примере, образцов, отожженных в инертной атмосфере, это продемонстрировано на рисунке 3.3.6.

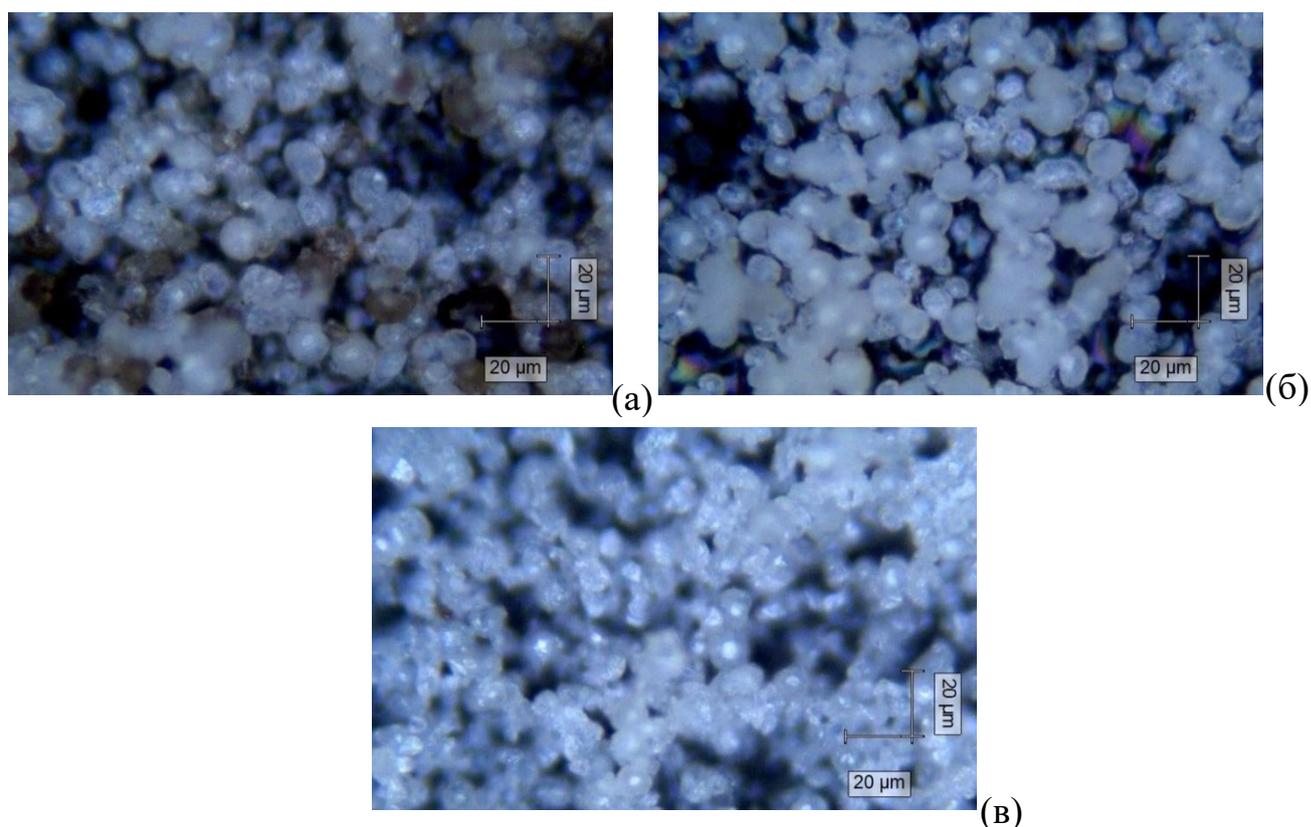


Рисунок 3.3.6 – Изображения в конфокальном микроскопе продуктов воздушного термолиза при 350 °С (а), и образцов, полученных дальнейшей обработкой в инертной атмосфере при температуре 400 °С (б) и 450 °С (в).

Рассмотрим результаты рентгеновского и рамановского исследования продуктов двухступенчатого отжига. В случае ступенчатой схемы отжига прекурсора 350 °С + 420 °С (2 ч) на воздухе образцы содержат незначительное количество рутила (до 3%) (Рисунок 3.3.7) и обедняются по брукиту, его доля составляет около 10–13%, указывая на трансформацию брукит → анатаз и брукит → рутил (Таблица 3.3.1). С ростом температуры добавочного отжига до 450 °С доля рентгено-аморфной составляющей падает от нескольких процентов до нуля, образцы имеют 100% кристалличность и содержат только анатаз и рутил (5–7%) (Рисунок 3.3.7 б), что

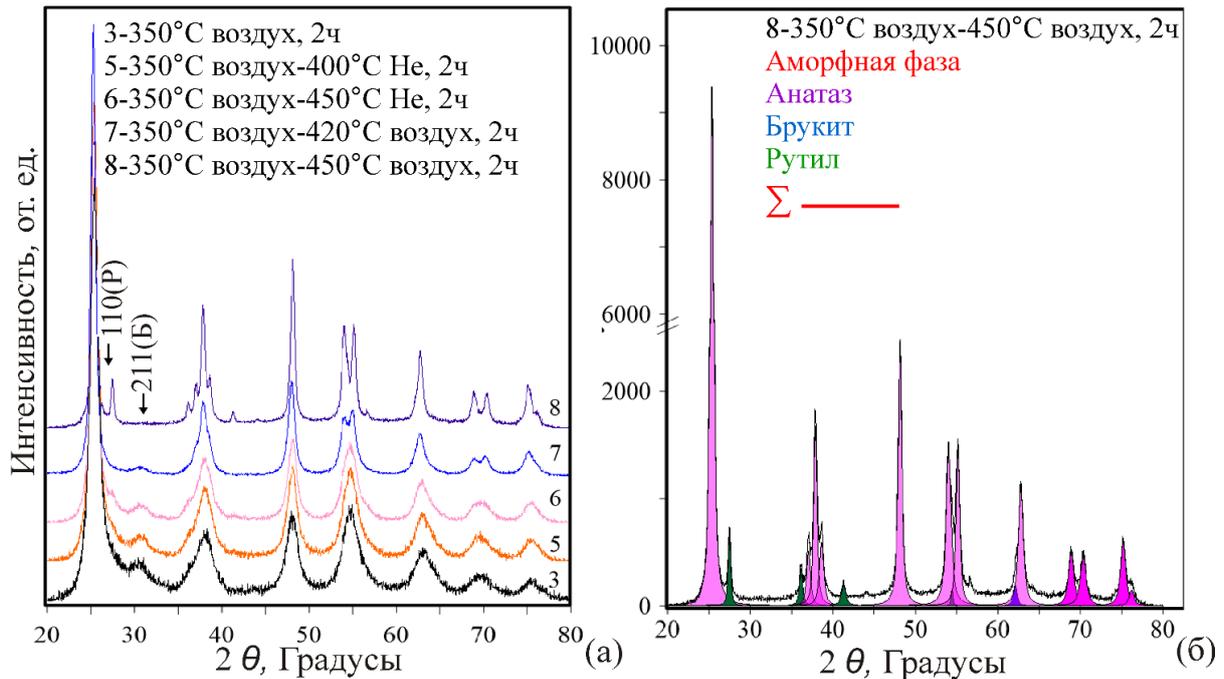


Рисунок 3.3.7 – Рентгенограммы продуктов термоллиза, приготовленных при температуре 350 °С (2 ч.) на воздухе и дополнительно отожженных на воздухе (420 °С, 450 °С) и в атмосфере He (400 °С, 450 °С) (а). Рентгенограмма порошка (350 °С + 450 °С, воздух) и профили, рассчитанные по четырехфазной модели (анатаз, брукит, аморфный, рутил) (б).

хорошо согласуется с литературными данными по разложению гликолята титана вискерсной и трубчатой морфологии при температурах, близких к 500 °С [78, 77].

Продукты 350 °С-термоллиза, отожженные при температуре 400 °С и 450 °С в инертной атмосфере He, содержат значительное количество брукита до 25 % и 20 %, соответственно (ОКР около 7 и 9.5 нм, соответственно). Рутил присутствует в последних образцах в количестве менее 5%. Для образцов, отожженных по схеме 350 °С воздух + 400 °С He, рентгено-аморфная компонента составляет не более 10-13 %. Падение содержания брукита при добавочных отжигах происходит с меньшей скоростью в инертной атмосфере, чем на воздухе, и коррелирует со скоростью снижения концентрации свободного углерода в образцах, что демонстрируют Рамановские спектры (Рисунок 3.3.8 а) и результаты химического анализа

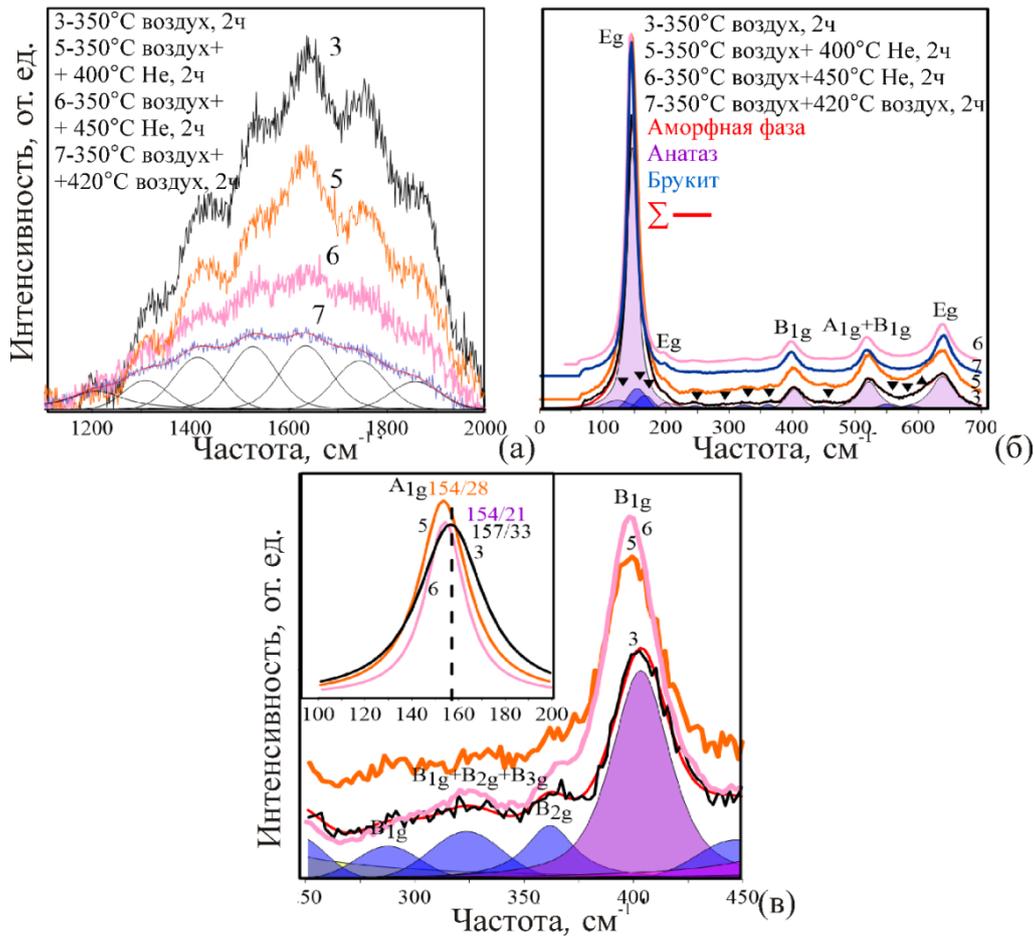


Рисунок 3.3.8 – Спектры комбинационного рассеяния продуктов воздушного термолитза, приготовленных при температуре 350 °С (2 ч.) и дополнительно отожженных на воздухе (420 °С) и в атмосфере He (400 °С, 450 °С): а – спектры углеродсодержащих групп, диапазон 1200–2000 см<sup>-1</sup>; б – спектры продуктов термолитза в диапазоне 0–700 см<sup>-1</sup>; в – моды анатаза (B<sub>1g</sub>) и брукита (B<sub>1g</sub>, B<sub>2g</sub>, B<sub>3g</sub>), диапазон 250–450 см<sup>-1</sup>, на вставке представлена основная мода брукита (A<sub>1g</sub>), диапазон 100–200 см<sup>-1</sup>.

(Таблица 3.3.1). По данным спектров порошковой рентгеновской дифракции и Рамановских спектров, с увеличением температуры добавочного отжига в He растет и кристалличность, и средние размеры кристаллитов анатаза и брукита, указывая на снижение степени дефектности кристаллической матрицы TiO<sub>2</sub>. На Рамановских спектрах этот эффект выявляется в тенденции смещения соответствующих колебательных мод анатаза и брукита в сторону меньших частот и сужения их полос (Рисунок 3.3.8 б, Таблица 3.3.3)

Кардинально другие структурные свойства демонстрируют композиты TiO<sub>2</sub>/C, приготовленные при добавочных отжигах продукта 300 °С – термолитза, являющегося рентгена – аморфным образцом TiO<sub>2</sub>/C, богатым углеродом. На рисунке 3.3.9 а представлены

рентгеновские спектры образцов, добавочно отожженных на воздухе при 350 °С (2 ч.) и 400 °С (2 ч.). Видно, что отжиг при температуре 350 °С (2 ч.) не приводит к кристаллизации продукта 300 °С – термолиза; он имеет рентгено-аморфную структуру и высокое содержание (около 3 мас. %) неупорядоченного графитизированного углерода (Таблица 3.3.1). Образцы, отожженные по схеме 300 °С + 400 °С, напротив, имеют высокую степень кристалличности, концентрация свободного углерода низкая (менее 0.5 мас. %), по Рамановским спектрам идентифицируются полимерподобный углерод, карбоксильные и карбонильные группы (Рисунок 3.3.9 б, Таблица 3.3.2); но образцы существенно обеднены по брукиту (не более 7–

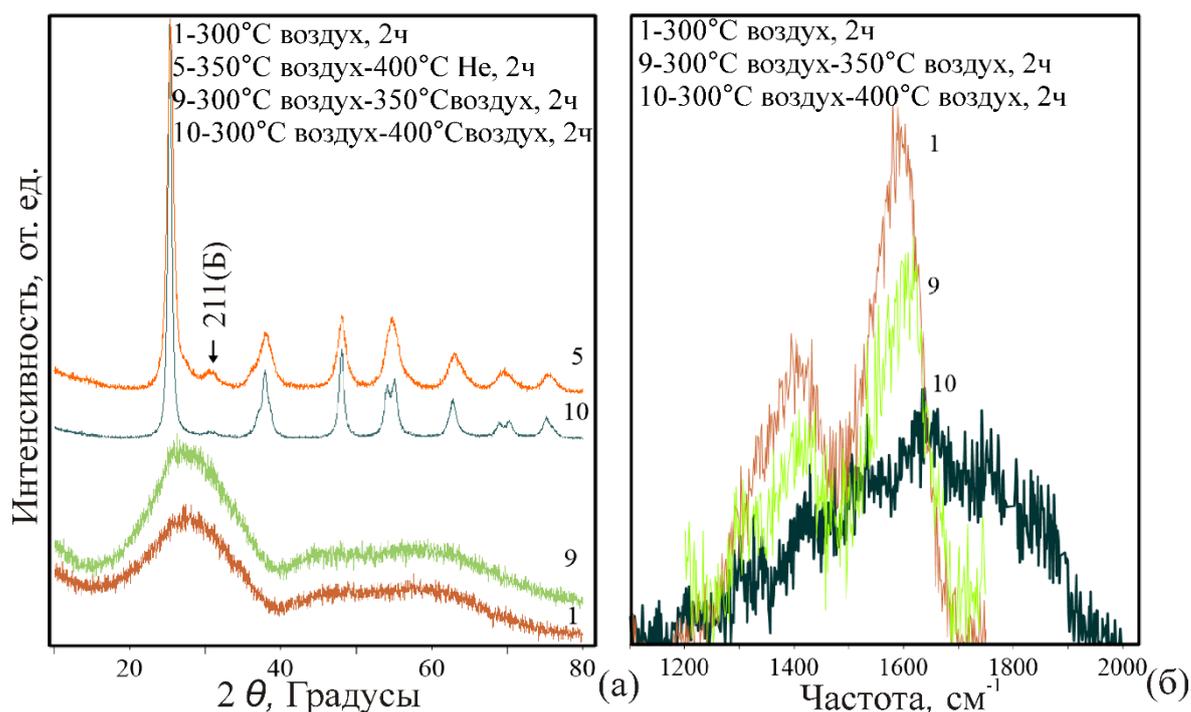


Рисунок 3.3.9 – Рентгеновские спектры (а) и комбинационного рассеяния света (б) продуктов термолиза, полученных при 300 °С (2 ч.) на воздухе и дополнительно отожженных при 350 °С (2 ч.) и 400 °С (2 ч.) на воздухе (а).

9%). Наблюдаемые структурно-фазовые свойства образцов, отожженных по схемам 300 °С + 350 °С и 300 °С + 400 °С, находят объяснение после рассмотрения кривой ТГ-ДТА, характеризующей термическую стабильность продукта низкотемпературного термолиза гликолята (Рисунок 3.3.10). Для рентгено-аморфного продукта низкотемпературного термолиза реакция окисления и удаление углеродсодержащих групп затруднены ниже 400 °С, в связи с чем кристаллизация продукта термолиза не происходит при 350 °С. Потери массы начинаются с 400 °С, при этом скорость потери массы низкая, около 0.005%/с, и экзотермический пик смещен

в область больших температур с началом около 430 °С и имеет невысокую мощность. Сопоставление ТГ-ДТА поведения гликолята титана и продукта его 300 °С-термолиза позволяет заключить следующее. Тот факт, что кристаллизация диоксида титана при добавочном отжиге на 400 °С происходит при низкой скорости удаления примесных углерод-содержащих групп и, соответственно, при маломощном экзотермическом эффекте (не более 2 Вт/г) является решающим фактором для обеднения продукта разложения по брукиту. Данные свойства реакции разложения не обеспечивают необходимой дополнительной активации атомной диффузии для роста нанокристаллитов брукита.

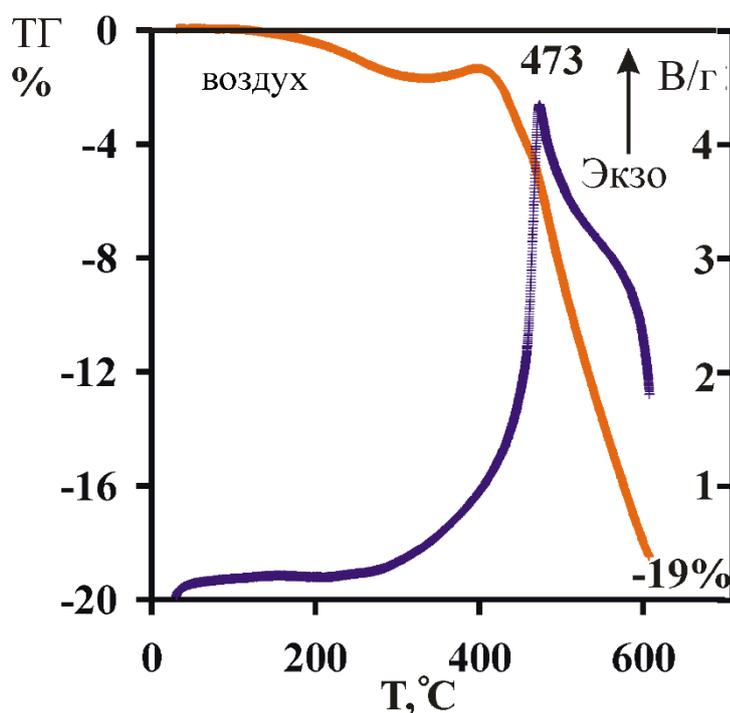


Рисунок 3.3.10 – Кривые ТГ-ДТА аморфного продукта термолиза гликолята титана при 300 °С.

Таким образом, исследование структурных и спектроскопических свойств продуктов термолиза микросферического гликолята титана, проведенного при температурах 300 °С – 400 °С, и их термической стабильности позволило предложить следующий новый синтез для получения композитов  $\text{TiO}_2$ /углерод с богатой брукитом матрицей (не менее 15%) и высокой степенью кристалличности диоксида титана. Это двухэтапный синтез, включающий термолиз гликолята титана на воздухе 350 °С с последующим отжигом при 400 °С (или 450 °С) в инертной атмосфере и термолиз на воздухе 400 °С (Схема 1). Наиболее бедные по брукиту композиты синтезируются по схеме – воздушный термолиз 300 °С + воздушный отжиг 400 °С.

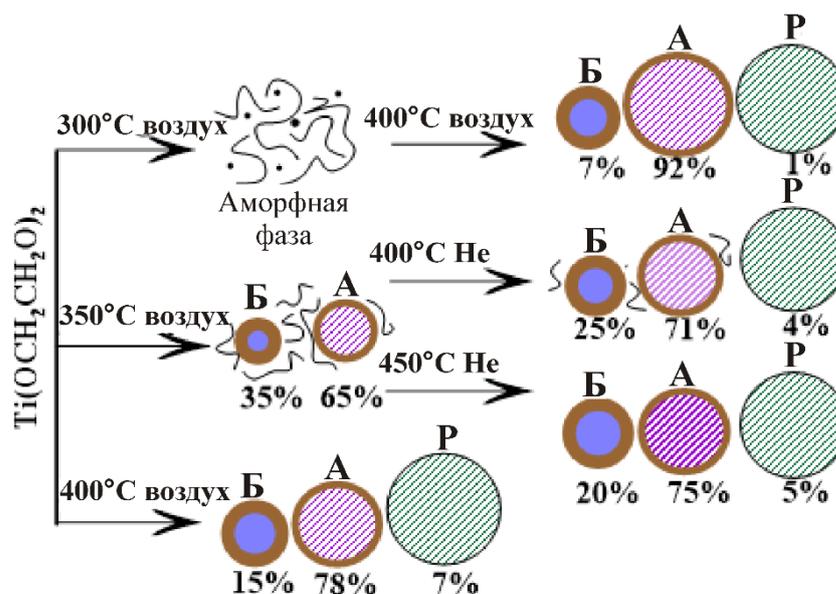


Схема 3.1. Получение TiO<sub>2</sub>/C композитов, богатых брукитом, с высокой степенью нанокристалличности. Диаметр частиц пропорционален размеру нанокристаллитов полиморфов.

### 3.3.1.3 Воздушный термолиз при 380 °C (1час). Композиты TiO<sub>2</sub>/C с высокой степенью кристалличности и высоким содержанием свободного углерода

Установленные выше корреляции содержания углеродной компоненты и фазового состава диоксидной матрицы композитов продемонстрировали эффект подавления с ростом концентрации углерода превращения аморфный диоксид → брукит в большей степени, чем превращения аморфный диоксид → анатаз (раздел 3.3.1.1). Эффект был обнаружен на композитах с низкой степенью кристалличности и содержанием аморфной компоненты более 50% (Таблица 3.3.1). Композиты были синтезированы при температурах термолиза не более 350 °C. Наблюдаемая выше корреляция заслуживает дальнейшего исследования, так как может указывать на предпочтительное образование нанокompозитных частиц брукит/углерод, что важно для изучения образующихся гетероструктур в композитах TiO<sub>2</sub>/C с анатаз/брукитной матрицей. Для того чтобы подтвердить обнаруженную корреляцию на образцах с более высокой степенью кристалличности и высоким содержанием углерода, воздушный термолиз был проведен при более высокой температуре (не более 400 °C), но с меньшим временем отжига. Композиты TiO<sub>2</sub>/C, обогащенные углеродом со степенью кристалличности до 70%, удалось получить при температуре термолиза гликолята 380 °C и времени отжига 1ч. По данным химического анализа продукт термолиза содержал свободного углерода в количестве 2.88 мас. % и общего 3.55 мас. %.

Сравнительный фазовый анализ рентгеновских спектров композитов, обогащенных углеродом, и серии композитов, полученных ранее, демонстрирует, что при повышении содержания углерода от 1.5 до 2–3 мас. % концентрация брукита падает с 35 % до 12 %, рисунок 3.3.11. Дальнейший отжиг в гелии на 450 °С ведет к падению доли брукитной фазы до 8 мас. %. Размер кристаллитов анатаза и брукита в продукте термолиза на 380 °С составляет 11.8 нм и 4.3 нм, соответственно. При отжиге продукта термолиза в гелии при температуре 450 °С размер кристаллитов увеличивается для анатаза до 15 нм, для брукита до 7 нм. Корреляция

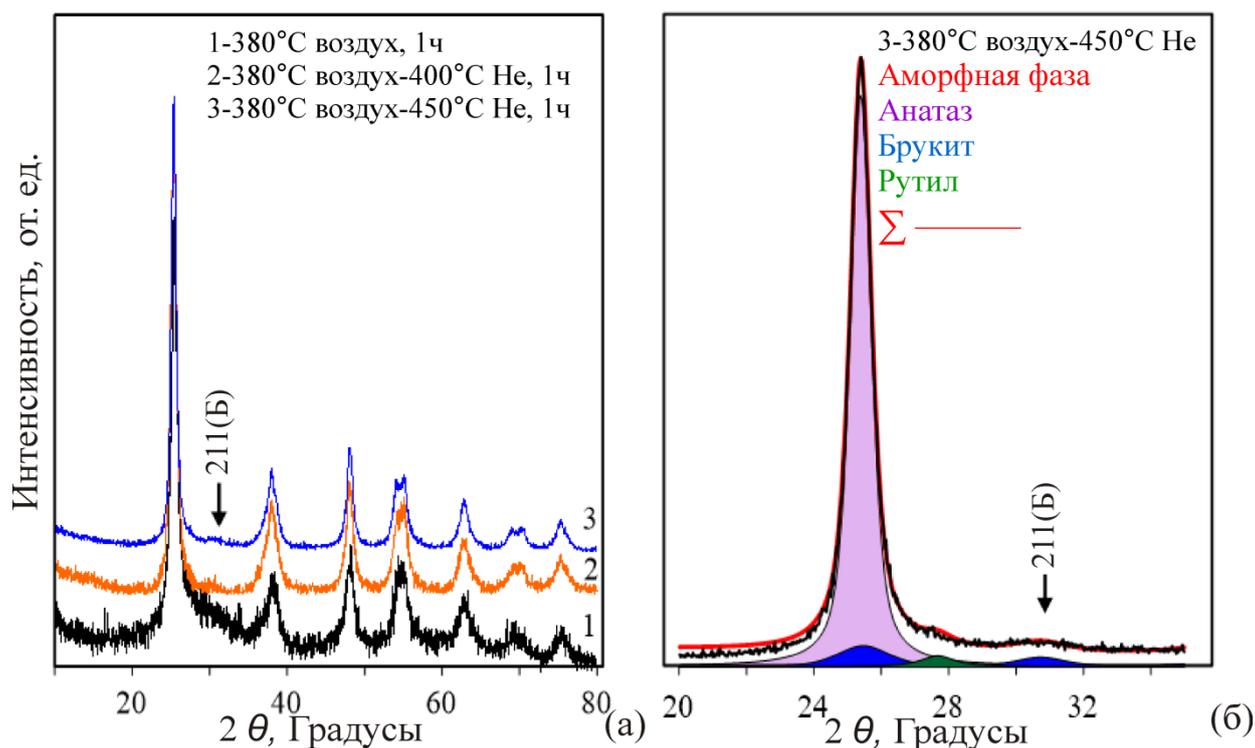


Рисунок 3.3.11 – Рентгенограммы продуктов термолиза, приготовленных при температуре 380 °С (1 ч.) на воздухе и дополнительно отожженных в атмосфере He (400 °С, 450 °С) (а). Рентгенограмма порошка (380°С + 450 °С,He) и профили, рассчитанные по трехфазной модели (анатаз, брукит, рутил) (б).

содержания углеродной компоненты и фазового состава оксидной матрицы четко прослеживается по данным КР-спектроскопии. Изображения, полученные на конфокальном КР-микроскопе, показывают, что композиты TiO<sub>2</sub>/C неоднородны по распределению в них углеродной компоненты, наибольшая степень неоднородности характерна для продукта термолиза, рисунок 3.3.12 (а, б, в). В связи с чем, метод КР-микроспектропии использован, чтобы исследовать влияние свободного углерода на локальные фазовые соотношения анатаз-брукитной матрицы.

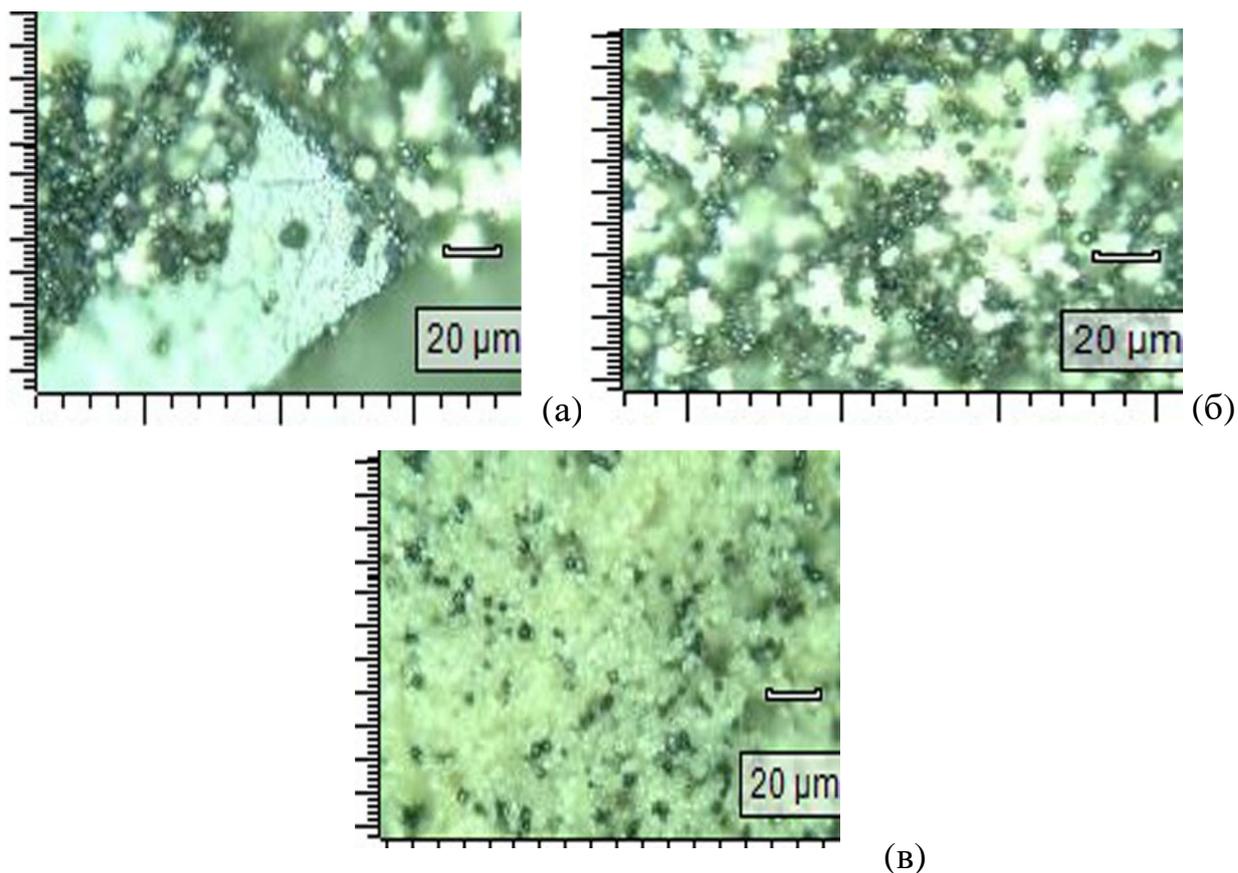


Рисунок 3.3.12 – Изображения в конфокальном КР-микроскопе продуктов термолитза, полученных при температуре 380 °С на воздухе, 1ч (а), и дополнительно отожженных в гелии при 400 °С (б) и 450 °С (в)

На КР-спектрах в диапазоне 1200–2000  $\text{см}^{-1}$  с темных (рисунок 3.3.13 а) и светлых (рисунок 3.3.13 б) участков композитов наблюдаются полосы, характерные для разупорядоченного графитизированного углерода (наиболее вероятно, гидрогенизированного), таблица 3.3.4. Кроме того, разложение спектров позволяет выделить также моды ионизированной карбоксильной и карбонильной групп. Причем, в темных местах, согласно КР-спектрам, фактически присутствует только аморфный углерод, а для композита  $\text{TiO}_2/\text{C}$  продукта термолитза при температуре 380 °С даже в светлом месте процесс карбонизации идет значительно сильнее, чем в композитах, обедненных углеродом. По мере роста температуры дополнительного отжига до 400 °С и 450 °С в гелии вклад окисленных углерод-содержащих групп в светлых местах становится более значительным.

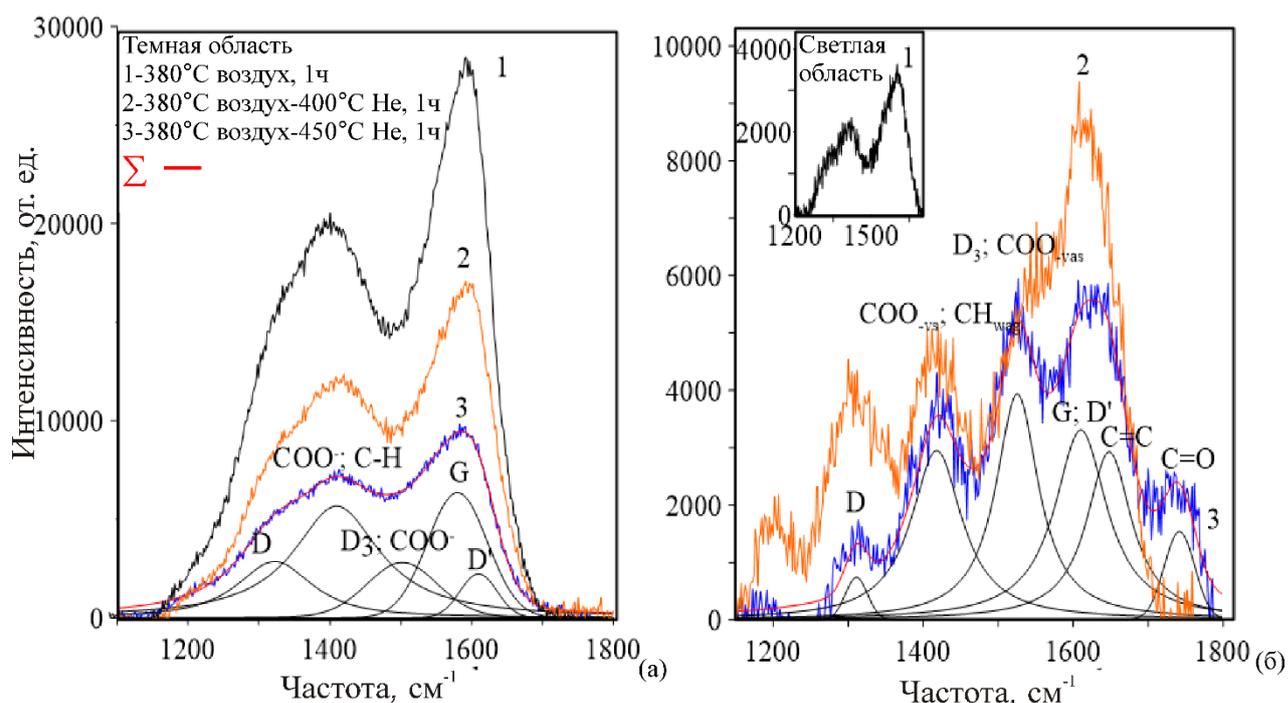


Рисунок 3.3.13 – Спектры комбинационного рассеяния углеродосодержащей компоненты продуктов термоллиза, полученных при температурах 380 °С (1) на воздухе и дополнительно отожженных в атмосфере гелия 400 °С (2) и 450 °С (3): для темных (а) и светлых (б) областей на изображениях в конфокальном КР-микроскопе. Отнесение полос дано в таблице 3.3.4.

Таблица 3.3.4 – Положение колебательных мод ( $\text{см}^{-1}$ ) углеродсодержащей компоненты в КР-спектрах с темных и светлых областей композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$ , полученных воздушным термоллизом при 380 °С (1) и дополнительно отожженных в гелии при 400 °С (2) и 450 °С (3).

Образец	Положение колебательных мод ( $\text{см}^{-1}$ )							
	D4	D,	COO <sup>-</sup> vs CH <sub>wag</sub>	D3, COO <sup>-</sup> vas	G,	D',	C=C	C=O
380°С, учаток светлый		1303	1396	1508	1585	1611		
380°С, учаток темный		1321	1414		1581	1616		
380°С+400°С, учаток светлый	He,	1305	1416	1534	1594		1634	
380°С+400°С, учаток темный	He,	1329	1420	1520	1587	1608		
380°С+450°С, учаток светлый	He,	1311	1418	1525	1610		1648	1741
380°С+450°С, учаток темный	He,	1322	1409	1502	1580	1609		

Анализ КР-спектров показал, что для темных мест с высоким содержанием разупорядоченного гидрогенизированного углерода, полосы как для анатаза, так и для брукита менее интенсивные и более уширенные по сравнению с полосами, полученными со светлых участков порошков, рисунки 3.3.14, 3.3.15. Повышение температуры отжига ведет к уменьшению полуширины линии, и происходит их смещение в сторону меньших частот. Этот эффект четко прослеживается для участков, обогащенных углеродом (темных областей на конфокальном изображении), для наиболее интенсивных линий анатаза ( $E_g$ ) и брукита ( $A_{1g}$  и  $B_{1g}+B_{2g}$ ) в диапазоне  $110-170\text{ см}^{-1}$ , таблица 3.3.5. Согласно модели фононного конфинмента [26, 92], подобное поведение КР-спектров указывает на рост размера кристаллитов, а также на совершенствование кристаллической структуры фаз.

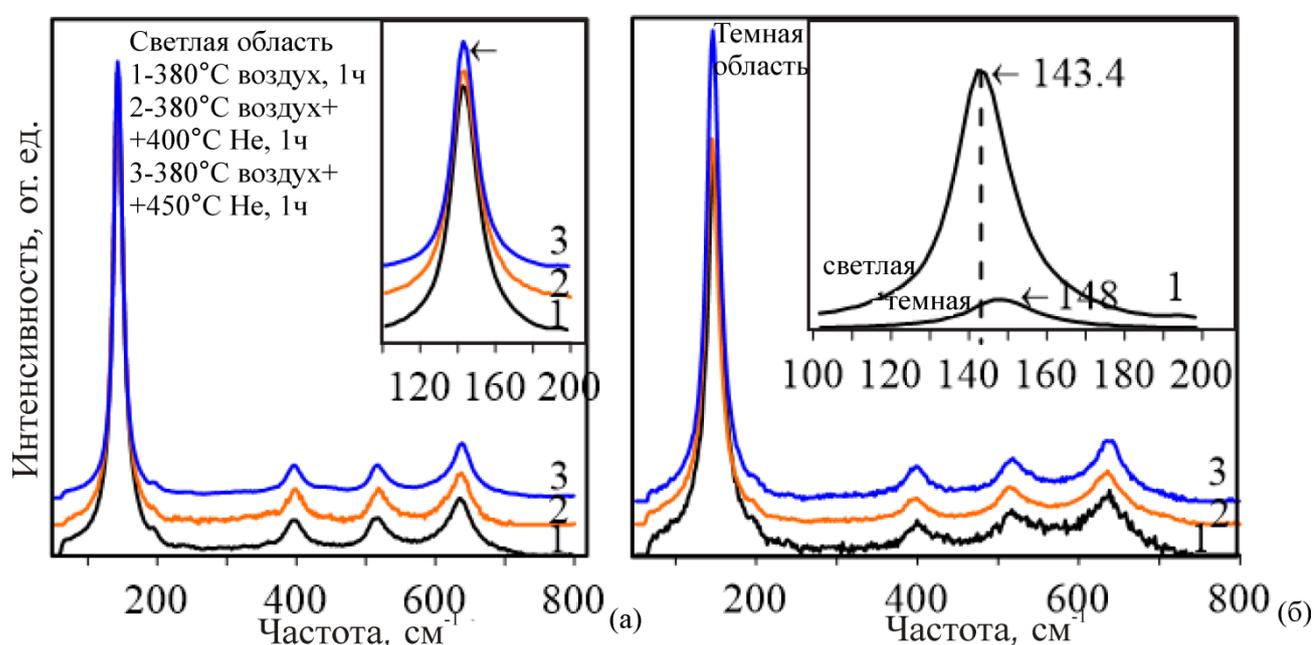


Рисунок 3.3.14 – Спектры комбинационного рассеяния в диапазоне  $10\text{ см}^{-1} - 800\text{ см}^{-1}$  для композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$ , обогащенных углеродом, полученные со светлых (а) и темных (б) мест. На вставке рисунка (б) представлены КР-спектры в диапазоне  $100-220\text{ см}^{-1}$  со светлого и темного мест для образца (1). На вставках дана экспериментальная суммарная Рамановская линия, отвечающая модам ( $E_g$ ) анатаза и ( $A_{1g}$ ), ( $B_{1g}+B_{2g}$ ) брукита.

Для того, чтобы выяснить корреляции содержания углерода и брукита в кристаллической матрице были использованы моды брукита ( $B_{1g}+B_{2g}+B_{3g}$ ,  $B_{2g}$ ) и мода анатаза ( $B_{1g}$ ), рисунок 3.3.15. Моды обеих фаз располагаются в узкой области частот от  $323\text{ см}^{-1}$  до  $397\text{ см}^{-1}$ , при этом полоса брукита ( $B_{1g}+B_{2g}+B_{3g}$ ) не перекрывается ни с одной модой анатаза и является достаточно интенсивной активной модой брукитной фазы. Из рисунка 3.3.15 (г, д, е)

Таблица 3.3.5 – Положение пиков и полуширины (FWHM) колебательных мод КР-спектров продуктов термолитза, полученных при температуре 380 °С (1ч) и дополнительно отожженных в атмосфере гелия.

Образец	Моды Рамана	Центр пика, см <sup>-1</sup>		(FWHM), см <sup>-1</sup>		Площадь под пиком	
		Светлая область	Темная область	Светлая область	Темная область	Светлая область	Темная область
Gl-380 °С (1 ч.) воздух	(E <sub>g</sub> ) А*	143.4	148	17	21.2	2.24*10 <sup>6</sup>	3.59*10 <sup>5</sup>
	(A <sub>1g</sub> ) Б	159	164	26	31	2.39*10 <sup>5</sup>	1.95*10 <sup>4</sup>
	(B <sub>1g</sub> +B <sub>2g</sub> ) Б	171	175	26	27	5.48*10 <sup>4</sup>	1.06*10 <sup>4</sup>
	(B <sub>1g</sub> +B <sub>2g</sub> +B <sub>3g</sub> )Б	324	333	27	24	4.22*10 <sup>4</sup>	3774
	(B <sub>2g</sub> ) Б	360	363	25	20.4	4.25*10 <sup>4</sup>	2307
	(B <sub>1g</sub> ) А	397	400	34	35	3.21*10 <sup>5</sup>	4.14*10 <sup>4</sup>
Gl-380 °С (1 ч.) -400 °С He	(E <sub>g</sub> ) А*	143.3	145	17	20	1.17*10 <sup>6</sup>	1.78*10 <sup>6</sup>
	(A <sub>1g</sub> ) Б	154	159	22	27	2*10 <sup>4</sup>	4.37*10 <sup>4</sup>
	(B <sub>1g</sub> +B <sub>2g</sub> ) Б	169	174	23	26	1.07*10 <sup>4</sup>	2.86*10 <sup>4</sup>
	(B <sub>1g</sub> +B <sub>2g</sub> +B <sub>3g</sub> )Б	329	324	24	34	1.77*10 <sup>4</sup>	8303
	(B <sub>2g</sub> ) Б	360	361	25.5	232	2.09*10 <sup>4</sup>	1.19*10 <sup>4</sup>
	(B <sub>1g</sub> ) А	398	397	31	35	1.57*10 <sup>5</sup>	1.98*10 <sup>5</sup>
Gl-380 °С (1 ч.) -450 °С He	(E <sub>g</sub> ) А*	143	146	14	19	2.99*10 <sup>6</sup>	1.15*10 <sup>6</sup>
	(A <sub>1g</sub> ) Б	152	156	20	23	2.46*10 <sup>5</sup>	3.67*10 <sup>4</sup>
	(B <sub>1g</sub> +B <sub>2g</sub> ) Б	168	169	18	21	5.72*10 <sup>4</sup>	34*10 <sup>4</sup>
	(B <sub>1g</sub> +B <sub>2g</sub> +B <sub>3g</sub> )Б	323	324	24	26	5.42*10 <sup>4</sup>	6195
	(B <sub>2g</sub> ) Б	360	362	24	22	3.94*10 <sup>4</sup>	7560
	(B <sub>1g</sub> ) А	397	398	29	33	4.42*10 <sup>5</sup>	1.33*10 <sup>5</sup>

видно, что КР-спектры, полученные с темных мест, особенно, для продукта термолитза при температуре 380 °С имеют нечеткий, размытый контур, причем для брукита в большей степени, чем для анатаза. Разложение экспериментальной кривой в диапазоне 250–450 см<sup>-1</sup> для брукита затруднено и носит предположительный характер. Напротив, КР-спектры, полученные со светлых мест, рисунок 3.3.15 (а, б, в) имеют четкие линии для обеих фаз даже при температуре термолитза 380 °С. Моды брукита выделяются и хорошо описываются. Так же были получены КР-спектры в данном диапазоне частот для ранее синтезированных образцов (разделы 3.3.1.1 и 3.3.1.2), которые обеднены по углероду (содержание не более 1.3 мас.%), однородны по его распределению на светлых изображениях КР-микроскопа (рисунок 3.3.16). При сравнении КР-спектров для обеих серий композитов, обогащенных и обедненных по углероду, можно сделать вывод, что повышенные остаточные концентрации углерода в термолитзных композитах сопровождаются подавлением образования брукитной фазы.

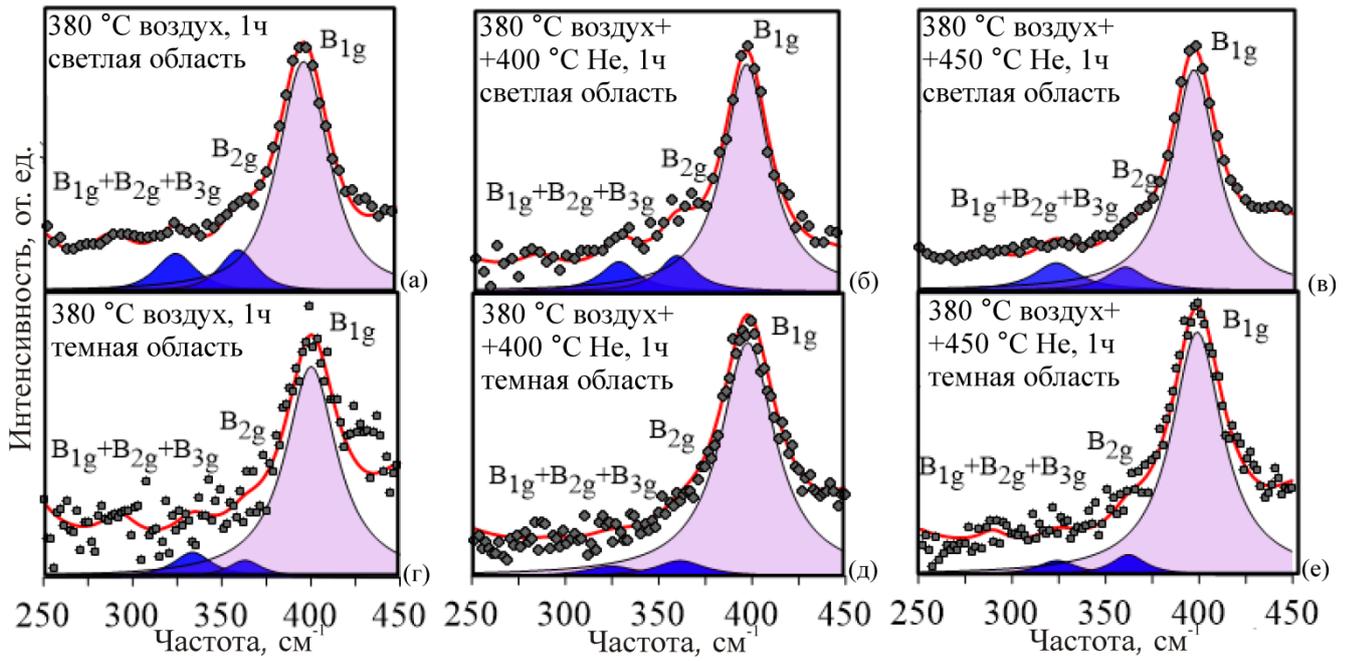


Рисунок 3.3.15 – КР-спектры композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$ , обогащенных углеродом, со светлых (а, б, в) и темных (г, д, е) областей. Разложение спектров на моды анатаза ( $B_{1g}$ ,  $397 \text{ cm}^{-1}$ ) и брукита ( $B_{1g}+B_{2g}+B_{3g}$ ,  $323 \text{ cm}^{-1}$ ), ( $B_{2g}$ ,  $360 \text{ cm}^{-1}$ ), таблица 3.3.5.

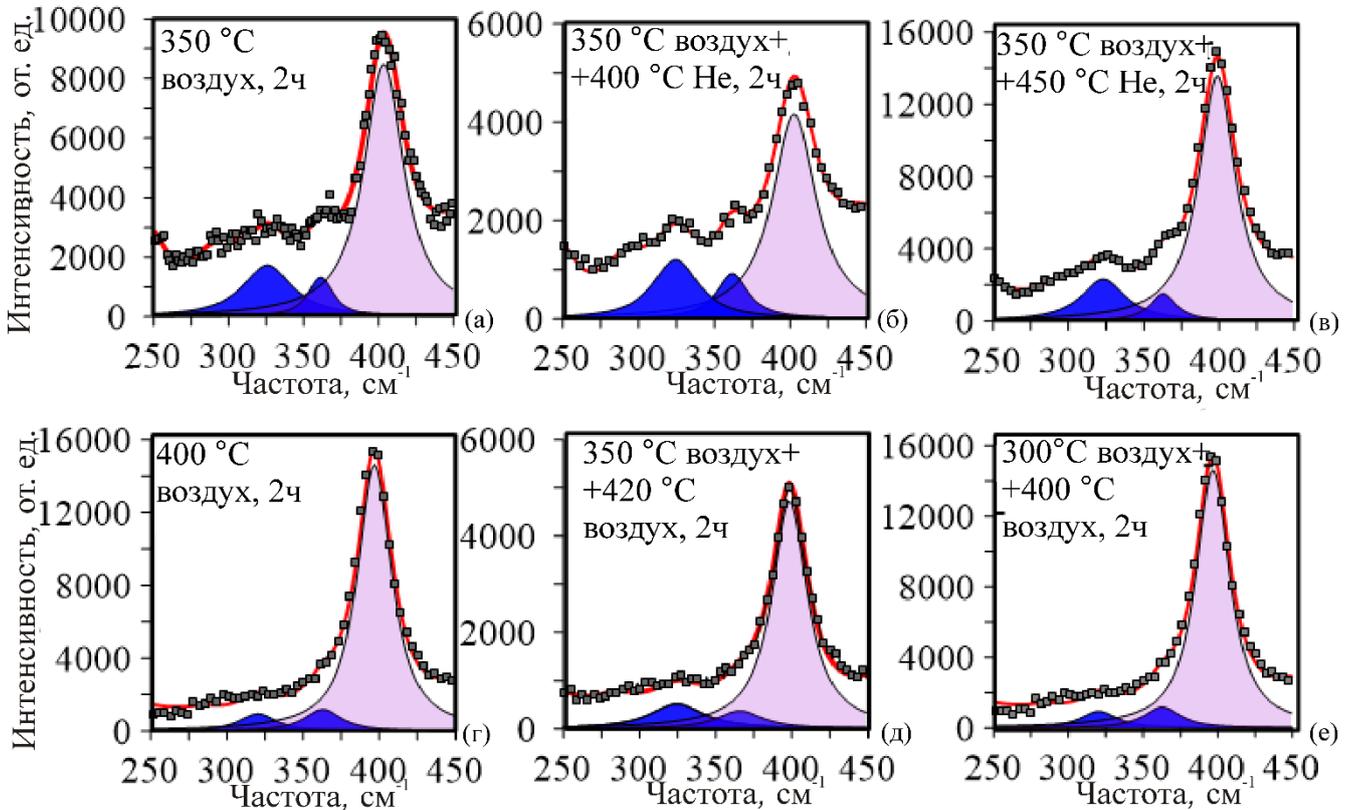


Рисунок 3.3.16 – КР-спектры композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$ , обедненных по углероду.

По КР-спектрам, кроме того, была сделана количественная оценка относительной доли брукита в кристаллической двухфазной матрице композитов, обедненных по углероду. Оценку проводили по соотношению площадей полос брукита  $((B_{1g}+B_{2g}+B_{3g}) + B_{2g})$  к полосе анатаза  $(B_{1g})$ . Для композитов  $TiO_2/C$ , обедненных по углероду, был построен график между отношением площадей указанных полос  $S_{бр}((B_{1g}+B_{2g}+B_{3g})+B_{2g})/S_{анат}(B_{1g})$  и содержанием брукита, определенным из данных рентгенофазового анализа. На графике 3.3.17, (а) мы видим четкую близкую к линейной корреляцию между этими величинами. Полученный результат указывает на возможность использовать отношение  $S_{бр}((B_{1g}+B_{2g}+B_{3g})+B_{2g})/S_{анат}(B_{1g})$  для оценок относительного содержания брукита в анатаз/брукитной матрице композитов  $TiO_2/C$ . На рисунке 3.3.17 (б) приведены графики, построенные в координатах  $S_{бр}((B_{1g}+B_{2g}+B_{3g})+B_{2g})/S_{анат}(B_{1g})$  и температура термолиза (и отжига), для светлых и темных областей композитов  $TiO_2/C$ , обогащенных по углероду. С ростом температуры отжига, как установлено по данным РФА, общее содержание брукита падает, эта тенденция четко отражена на обоих графиках. При этом, всегда в темных областях, обогащенных по углероду, относительная доля брукита меньше, чем в областях, обедненных по углероду. Для всех композитов  $TiO_2/C$ , следовательно, выявляется корреляция между повышенным локальным содержанием углерода (более 3 мас.%) и снижением доли брукитной фазы в кристаллической матрице, что согласуется с данными рентгеновской дифракции.

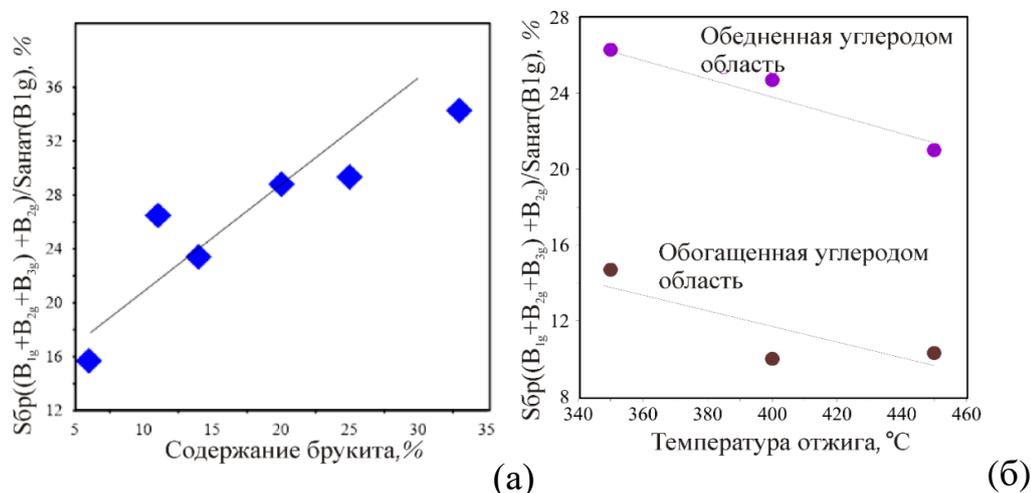


Рисунок 3.3.17 – (а) График отношений интенсивностей полос брукита и анатаза  $S_{бр}((B_{1g}+B_{2g}+B_{3g})+B_{2g})/S_{анат}(B_{1g})$  – содержания брукитной фазы, полученного из спектров порошковой рентгеновской дифракции для  $TiO_2/C$  композитов, обедненных по углероду. (б) График отношение интенсивностей полос брукита и анатаза  $S_{бр}((B_{1g}+B_{2g}+B_{3g})+B_{2g})/S_{анат}(B_{1g})$  – температура термолиза (отжига) для композитов  $TiO_2/C$ , обогащенных по углероду и с локальной неоднородностью его распределения.

Таким образом, в проведенных исследованиях (разделы 3.3.1.1, 3.3.1.2 и 3.3.1.3) методами рентгеновской дифракции и КР-спектроскопии получен ряд результатов, указывающих, что с повышением концентрации остаточной углеродной компоненты в композитах  $\text{TiO}_2/\text{C}$ , синтезированных термолизом, образование и рост брукита подавляется в большей степени, чем анатаза. В тоже время, при небольших концентрациях углеродистой компоненты (на уровне 1.3 мас.%) удается получить богатую по брукиту диоксидную матрицу, таблица 3.3.1. Механизм этих эффектов может быть следующим. Нанокристаллиты брукита, как установлено ранее в работе, являются менее стабильными в диапазоне до 11 нм, чем нанокристаллиты анатаза, что связано с повышенной поверхностной энергии брукита по сравнению с анатазом [20, 116]. Повысить стабильность наноразмерных кристаллитов брукита может образование композитных частиц  $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{H}$  или  $\text{TiO}_2/\text{C}$ , для которых вклад поверхностной энергии будет снижаться, благодаря химическому взаимодействию С-Н (С-О-Н) и С-С групп с поверхностными  $\text{TiO}_x$  кластерами. Так, на рисунке 3.3.18 (а) приведено HRTEM изображение кристаллита брукита размером около 5 нм, окруженного областью с аморфным контрастом, для композита с высокой степенью кристалличности. Это значит, что аморфная область может быть отнесена к углеродистой компоненте. Образование подобных композитных наночастиц, содержащих нанокристаллиты брукита, будет предпочтительнее, чем частиц, содержащих нанокристаллиты анатаза с меньшей поверхностной энергией (схема 3.3.18 (б)). Так, теоретические расчеты функциональной плотности (DFT-расчеты) показали, например, что для молекул, содержащих карбоксильную группу, взаимодействие молекула-поверхность более сильное в случае брукита, чем анатаза [117].

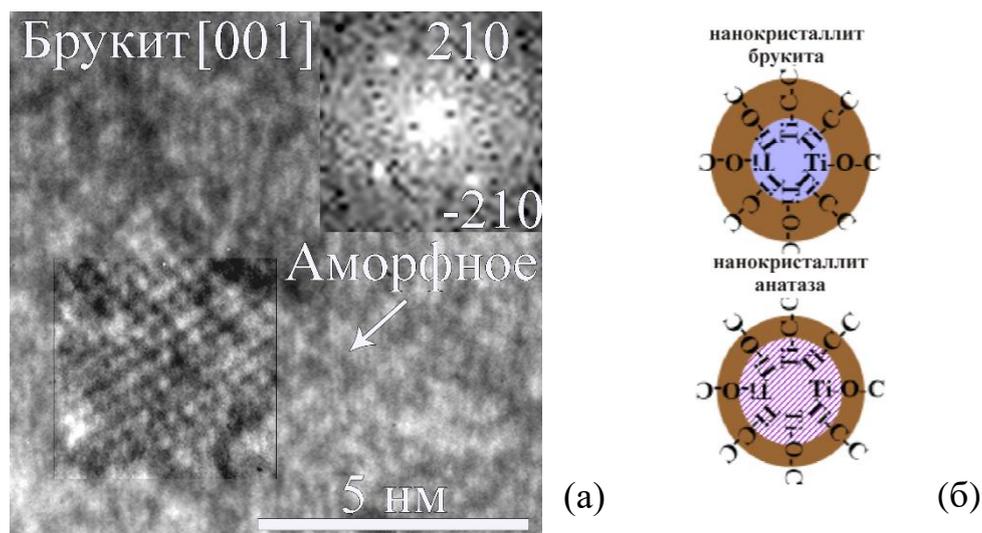


Рисунок 3.3.18 – HRTEM изображение 5 нм - кристаллита брукита, окруженного областью аморфного углерода (а). Схема нанокompозитных частиц анатаз/углерод и брукит/углерод. Большой размер С-оболочки указывает на предпочтительное формирование частиц брукит/углерод (б).

При повышенных концентрациях углерода в материале будет возрастать доля углеродсодержащих групп, взаимодействующих с поверхностью нанокристаллитов брукита, что приведет к увеличению средней энергии активации роста нанокристаллитов, и их рост замедлится в большей степени, нежели чем рост кристаллитов анатаза. В результате при содержании углерода больше оптимального, углеродная оболочка препятствует росту брукитных кристаллитов. Рассмотренный механизм предполагает, что определенное количество углерод-содержащих групп, взаимодействующих с поверхностью  $TiO_x$  кластеров, будет благоприятствовать кристаллизации брукита при термолизе. Углеродсодержащие группы будут стабилизировать зародыши и нанокристаллиты брукитной фазы малых размеров; они продолжат расти, а не распадутся из-за высокой поверхностной энергии. Предложенный механизм согласуется с данными ряда работ, где отмечалось формирование смешанной анатаз/брукитной матрицы в присутствии некоторого количества остаточных углеродсодержащих групп C-H, C-C, C-O, O=C-O [12, 60, 75].

### 3.3.2 Спектры диффузного отражения композитов $TiO_2/C$ , полученных низкотемпературным термолизом

Для оценки оптической ширины запрещенной зоны богатых брукитом композитов  $TiO_2/C$  были выполнены измерения спектров диффузного отражения. На рисунке 3.3.19 представлена преобразованная функция Кубелки–Мунка  $(F(R) \cdot h\nu)^{1/2}$  в зависимости от энергии возбуждения ( $h\nu$ ) для богатых брукитом композитов  $TiO_2/C$ . Приведены также функции для различных образцов  $TiO_2$ : порошков с анатаз/брукитной матрицей, полученные золь-гель методом, с размерами кристаллитов не более 10 нм и порошков P25 (Degussa) с размером кристаллитов около 20–30 нм (рисунок 3.3.20). Непрямая оптическая запрещенная зона составляет 3.22 эВ для  $TiO_2$  P25 и 3.11 эВ для золь-гель  $TiO_2$ .

По сравнению с  $TiO_2$  образцами в композитах  $TiO_2/C$ , полученных воздушным термолизом с последующим отжигом, наблюдается заметный сдвиг края полосы поглощения в длинноволновую область, что свидетельствует об уменьшении оптической запрещенной зоны  $TiO_2$  в композитах. Величина оптической щели составляет 2.75 эВ, 3.0 эВ, 2.97 эВ и 2.93 эВ для  $TiO_2/C$ -3,  $TiO_2/C$ -4,  $TiO_2/C$ -6 и  $TiO_2/C$ -10 соответственно (номера образцов взяты из таблицы 3.3.1). Интенсивные хвосты в спектрах поглощения наблюдаются до 1.1–1 эВ. Данные композиты  $TiO_2/C$  содержат от 0.3 до 1.4 мас. % углеродистой составляющей, в том числе полимероподобного гидрогенизированного углерода, карбоксильных  $COO^-$  и карбонильных  $C=O$  групп. Оба эффекта — уменьшение оптической запрещенной зоны  $TiO_2$  и хвост спектра поглощения — неоднократно наблюдались для композитов анатаз/C [118, 119], брукит/C [120]

и анатаз/брукит/С [6, 75], а также для допированного углеродом анатаза [121] и смесей допированных углеродом анатаза и брукита [13, 15, 60].

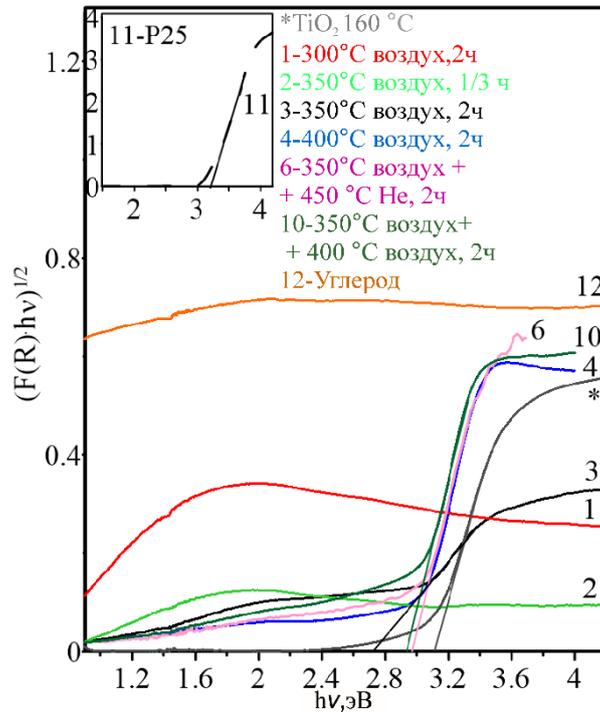


Рисунок 3.3.19 – Преобразованная функция Кубелки–Мунка  $(F(R) \cdot hv)^{1/2}$  в зависимости от энергии возбуждения ( $hv$ ) для композитов  $TiO_2/C$ , золь-гель нанопорошка  $TiO_2$  со структурой анатаз/брукит и P25 Degussa.

При содержании углеродистой компоненты более 1.4 мас. % (или 8,5 ат. %), увеличение в видимой области поглощающей способности синтезированных композитов можно объяснить перекрытием полос поглощения С-модифицированного  $TiO_2$  и свободного углерода, как отмечено в работах [122, 123]. Видно, что чем выше содержание углеродистой составляющей, тем больше хвост спектров поглощения в видимой области (рисунок 3.3.17). При содержании выше 3–5 мас. % трудно определить край полосы поглощения С-модифицированного  $TiO_2$ , и поглощающие свойства композитов, по-видимому, полностью определяются углеродистой составляющей. Для таких образцов ( $TiO_2/C$ -1,  $TiO_2/C$ -2) край поглощения оценивается в районе 1–1.1 эВ, что характеризует оптическую запрещенную зону углеродистой компоненты. Как установлено ранее [124], для аморфного или полимероподобного гидрогенизированного углерода столь значительное сужение оптической запрещенной зоны возникает из-за удлиненных хвостов полос Урбаха, что указывает на высокую степень беспорядка.

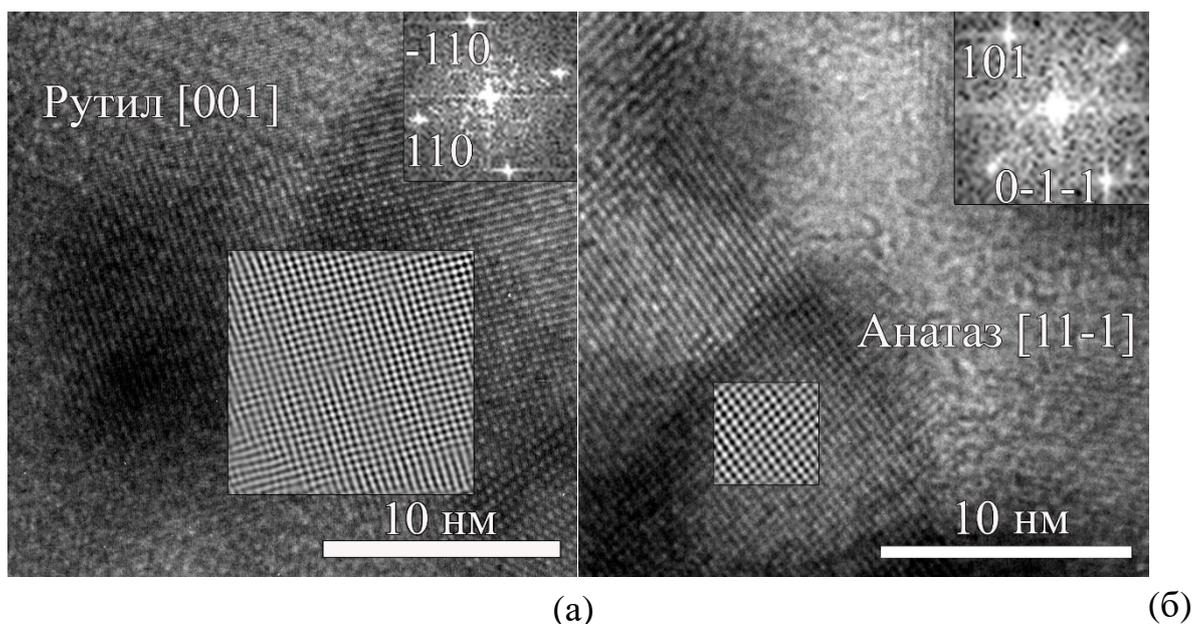


Рисунок 3.3.20 – Изображения HRTEM для Degussa P25. FFT-картины нанокристаллитов с зоной [001] рутила (а) и зоной [11-1] анатаза (б) показаны на вставках.

В композитах  $\text{TiO}_2/\text{C}$  с содержанием углеродсодержащей компонента не более 1.4 мас. % наблюдаемое уменьшение оптической ширины запрещенной зоны C-модифицированного диоксида титана может быть связано с межфазным химическим взаимодействием между углеродсодержащей компонентой и  $\text{TiO}_2$  и образованием связей Ti-O-C [125], Ti-C [126, 127, 128] на границе раздела  $\text{TiO}_2/\text{C}$ . В работе [126] высказано предположение, что для композита  $\text{TiO}_2/\text{C}$  электронная структура границы раздела аналогична структуре  $\text{TiO}_2$ , допированного анионом C, где образуются связи Ti-C. Сужение запрещенной зоны теоретически продемонстрировано как для анатаза  $\text{TiO}_2$ , легированного C [76, 129, 130], так и для поверхности брукита, легированной углеродом [131]. Расчеты из первых принципов показали, что легирование диоксида титана анионом C может также приводить к хвостам спектров поглощения из-за примесных уровней  $\text{C}_{2p}$  в запрещенной зоне. Данные рамановской спектроскопии показывают, что синтезированные композиты, помимо полимероподобного гидрогенизированного углерода, содержат небольшие количества кислородсодержащих групп  $\text{COO}^-$  и  $\text{C=O}$ . Поэтому нельзя исключить сужение запрещенной зоны диоксида титана из-за катионного легирования (углерод находится в атомных позициях титана) и образования связей типа  $\text{CO}_3$  или O-C-O, которые напоминают карбонатные или диоксидоподобные частицы [129, 130, 132, 133].

Измерения спектров диффузного отражения показали, что для композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$ , приготовленных низкотемпературным воздушным термолизом, углеродная компонента характеризуется оптической щелью около 1.1 эВ. Для  $\text{TiO}_2$  компоненты, наблюдаемое сужение

оптической щели (до 2.75–3.0 эВ) – признак С-анионного (или С-катионного) допирования  $\text{TiO}_2$  на интерфейсных границах композита с анатаз/брукитной матрицей.

### 3.3.3 Фотоэлектрохимические и фотолюминесцентные свойства композитов $\text{TiO}_2/\text{C}$

Для фотоэлектродов, приготовленных из  $\text{TiO}_2/\text{C}$  композитов, были измерены спектральные зависимости фототока электрохимической ячейки и рассчитаны спектры эффективности конверсии фотонов в фототок (IPCE-спектры). Предварительно перед измерениями спектральной зависимости фототока и IPCE спектров для электродов на основе композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$  было оценено значение потенциала плоской зоны  $E_{fb}$ , с использованием методики «ОСР – illuminated ОСР» [85], чтобы определить их тип проводимости. Напряжение разомкнутой цепи электрода  $\text{TiO}_2/\text{C}$  при освещении (illuminated ОСР) показало отрицательный сдвиг от значения потенциала разомкнутой цепи в темноте (ОСР) (рисунок 3.3.21), а типичное значение сдвига составляло около – 520 мВ по сравнению с  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  при длине излучения 365 нм. По сравнению с фотоэлектродом  $\text{TiO}_2/\text{C}$ , фотоэлектрод, приготовленный из золь-гель нанопорошка  $\text{TiO}_2$ , показал значительно меньший отрицательный сдвиг “ОСР” при освещении. Значение сдвига составило – 76 мВ по отношению к  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  электроду. Отрицательные значения потенциала плоской зоны указывают на проводимость n-типа для обоих образцов, однако, синтезированные методом термолиза композиты  $\text{TiO}_2/\text{C}$  более эффективны в качестве фотоанодов для реакции разложения, чем золь-гель  $\text{TiO}_2$ .

На рисунке 3.3.21 (б) представлены IPCE-спектры для фотоанодов на основе композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$  (3–6, 10), содержащих менее 1.4 мас.% углеродной компоненты. Нумерация образцов взята из таблицы 3.3.1. Образцы  $\text{TiO}_2/\text{C}$  (3–6) имеют высокое содержание брукита, не менее 15 %, различную степень кристалличности, в том числе размеры кристаллитов брукита и анатаза, а также различные содержание углеродной составляющей. Образец  $\text{TiO}_2/\text{C}$ -10 представляет собой обедненный по брукиту композит (7–9%), но имеет наиболее высокую степень кристалличности. Для сравнения приведены спектры IPCE для эталонных образцов Degussa P25 и золь-гель  $\text{TiO}_2$  с фазовым составом 66% анатаза/33% брукита. Спектры IPCE показывают, что значения пиков для эталонных образцов Degussa P25 и золь-гель  $\text{TiO}_2$  находятся в УФ-области. По сравнению с этими образцами пики IPCE для композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$  сдвинуты в видимую область. Это хорошо согласуется с представленными ранее оптическими характеристиками композитов, полученными из преобразованной функции Кубелки-Мунка, а именно с их уменьшенной шириной оптической щели по сравнению с P25 и золь-гель нанопорошком  $\text{TiO}_2$ .

Для образцов  $\text{TiO}_2/\text{C}$  с богатой анатаз/брукитной матрицей (образцы 3–6) максимумы IPCE-спектров наблюдаются в окрестности 370–380 нм, а соответствующие значения IPCE варьируются в широком диапазоне. Обращает на себя внимание тот факт, что композит  $\text{TiO}_2/\text{C}$ -

3, полученный термолизом при 350°C без какой-либо дополнительной термической обработки, демонстрирует значения IPCE на порядок меньшие, чем все остальные. По сравнению с другими композитами TiO<sub>2</sub>/C, этот композит обладает наибольшим содержанием свободного углерода в виде полимерподобного углерода и наименьшей шириной запрещенной зоны, но характеризуется при этом минимальной степенью кристалличности и наименьшими значениями ОКР анатаза и брукита (таблица 3.3.1). Перечисленные структурные свойства могут влиять не только на абсорбционные свойства, фотогенерацию электронов и дырок, но и на процессы излучательной и безызлучательной рекомбинации фотогенерированных носителей и, в конечном счете, на эффективность разделения носителей и на значения эффективности конверсии фотонов в ток электрохимической ячейки.

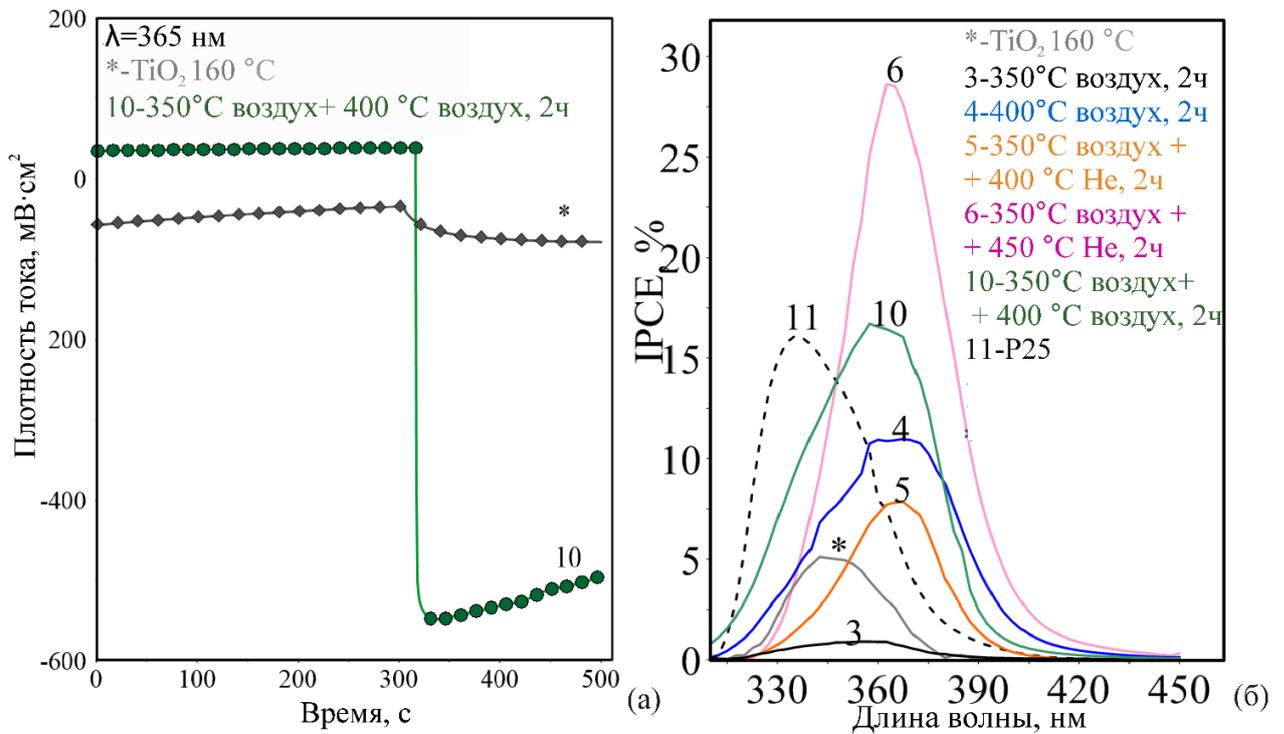


Рисунок 3.3.21 – (а) Зависимость потенциала разомкнутой цепи в темноте и при освещении для композита TiO<sub>2</sub>/C (10) и золь-гель TiO<sub>2</sub> (\*). (б) Спектры IPCE (%) фотоанодов TiO<sub>2</sub>/C (3–6, 10) в 0.1 М растворе KNO<sub>3</sub> при приложенном потенциале 800 мВ относительно RE. Для сравнения представлены IPCE-спектры для фотоанодов на основе порошков золь-гель TiO<sub>2</sub> (\*) и P25 Degussa (11).

Для оценки процессов излучательной рекомбинации, рисунок 3.3.22 (а), представлены спектры фотолюминесценции (ФЛ), полученные при длине волны возбуждения  $\lambda_{\text{ex}} = 390$  нм для образцов композитов TiO<sub>2</sub>/C-3, TiO<sub>2</sub>/C-4, TiO<sub>2</sub>/C-5. Все спектры фотолюминесценции показывают три основные полосы с центрами около 510 нм (2.4 эВ), 590 нм (2.1 эВ) и 670 нм

(1.85 эВ). Следует учитывать вклады в ФЛ как от нанокристаллического  $\text{TiO}_2$ , так и от углеродной компоненты. Для дефект-содержащего  $\text{TiO}_2$ -анатаза выделяются две основные полосы [42, 43]. Первая полоса представляет собой «зеленую» полосу ФЛ с центром около 510–530 нм, которая связывается с излучательной рекомбинацией на неглубоких электронных ловушках, таких как кислородные вакансии  $\text{V}_\text{O}^{-2}$ , при этом электроны, захваченные неглубокими ловушками рекомбинируют с дырками из валентной зоны. (ВБ). Вторая – «красная» полоса ФЛ с центром около 600–690 нм, которая связана с рекомбинацией электронов из глубоких ловушек  $\text{V}_\text{O}^-/\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{V}_\text{O}/\text{Ti}^{3+}$ . Для брукитной фазы также имеются вклады

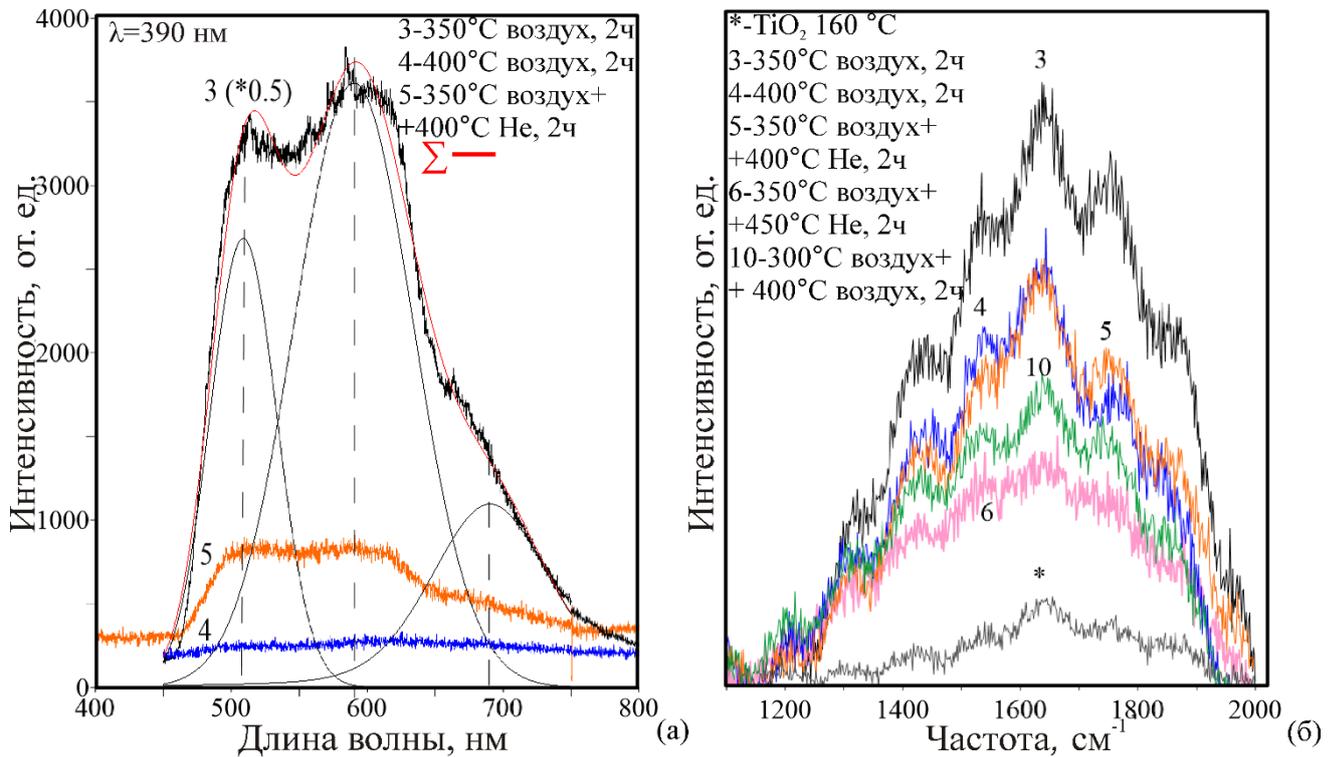


Рисунок 3.3.22 – (а) Фотолюминесцентные спектры для композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$  (3-5),  $\lambda_{\text{ex}}=390$  нм. (б) Спектры комбинационного рассеяния полимероподобного углерода композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$  (3–6, 10) в интервале от 1100 до 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

в видимую ФЛ в районе 590 нм, связанные с рекомбинацией на дефектных уровнях [10]. Следующим вкладом является фотолюминесценция, характерная для полимероподобного гидрогенизированного углерода, которая возникает вследствие излучательной рекомбинации электронов и дырок, захваченных локализованными состояниями хвостов зоны [123, 134, 135, 136]. Полосу с центром около 670 нм (1.85 эВ) можно отнести к излучательной рекомбинации, происходящей при переходах между  $\pi^*$ -состояниями зоны проводимости и дефектными состояниями валентной зоны [124,134]. Полосы с центрами около 510 нм (2.4 эВ) и 590 нм (2.1 эВ) также могут иметь вклад углеродистой компоненты. Как показано в [124], для аморфного

гидрированного углерода с оптической щелью, суженной до 1.2–1 эВ за счет локализованного хвостового состояния зоны проводимости и валентной зоны, фотолюминесценция может наблюдаться с энергиями до 2–2.4 эВ, превышающими оптическая ширина щели. Предполагается, что такая фотолюминесценция связана с излучательной рекомбинацией, происходящей при переходах между  $\pi^*$  и  $\pi$  состояниями зоны проводимости и валентной зоны [124, 134].

Из рисунка 3.3.22 видно, что интенсивности всех полос ФЛ композита  $\text{TiO}_2/\text{C-3}$  в разы превышают интенсивности полос ФЛ образцов  $\text{TiO}_2/\text{C-4}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{C-5}$ , синтезированных либо при более высокой температуре, как в случае  $\text{TiO}_2/\text{C-4}$ , или с дополнительным отжигом, как в случае  $\text{TiO}_2/\text{C-5}$ . При этом в последовательности образцов  $\text{TiO}_2/\text{C-3}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{C-5}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{C-4}$  степень кристалличности и размер ОКР растут для анатаза и брукита, а также наблюдается тенденция к уменьшению содержания полимероподобного углерода (таблица 3.3.1, рисунок 3.3.22, б), что сопровождается последовательным уменьшением интенсивности всех полос ФЛ, связанных с излучательной рекомбинацией на дефектах диоксида титана и на локализованных состояниях полимероподобного углерода. Наблюдаемое последовательное снижение фотолюминесценции коррелирует с ростом значений IPCE для этих композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$ , что указывает на то, что структурное совершенство фаз  $\text{TiO}_2$  и содержание полимероподобного углерода оказывают существенное влияние на процессы рекомбинации фотогенерированных электронов и дырок и, следовательно, на конечную эффективность их разделения и значения IPCE.

Спектры IPCE показывают, что композит  $\text{TiO}_2/\text{C-6}$ , содержащий 0.3 мас. % полимероподобного углерода, что соответствует наименьшему содержанию среди всех богатых брукитом композитов, демонстрирует наибольшие значения эффективности конверсии энергии фотона в фототок. Полученные значения вдвое превышают значения IPCE, наблюдаемые для Degussa P25 и остальных композитов (рисунок 3.3.21, б). Композит  $\text{TiO}_2/\text{C-6}$  характеризуется наибольшей степенью кристалличности: образец имеет содержание аморфной фазы менее 5 % и демонстрирует наибольшие размеры ОКР среди композитов с высоким содержанием брукита (12 нм для анатаза и 9,5 нм для брукита). Для сравнения приведен IPCE-спектр композита  $\text{TiO}_2/\text{C-10}$ , для которого максимум эффективности конверсии почти в два раза меньше, чем для композита  $\text{TiO}_2/\text{C-6}$ . Композит  $\text{TiO}_2/\text{C-10}$  имеет близкое к образцу  $\text{TiO}_2/\text{C-6}$  содержание углеродсодержащей составляющей и степень кристалличности (содержание аморфной фазы около 3 %), а также высокие значения ОКР (17 нм для анатаза и 7 нм для брукита). Однако, содержание брукитной фазы вдвое меньше, чем в композите  $\text{TiO}_2/\text{C-6}$  и составляет всего 7–9% брукита.

Фотохимические испытания композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$  демонстрируют значительный рост эффективности преобразования падающего фотона в ток по мере увеличения содержания брукита в матрице анатаз/брукит при оптимальном небольшом содержании углеродной компоненты. Наблюдаемую корреляцию можно проанализировать, если учесть, что композиты  $\text{TiO}_2/\text{C}$  рассматривались как фотоаноды, эффективность которых при прочих равных условиях определяется переносом основных носителей заряда – фотогенерированных электронов. Известно, что гетероструктура брукит/анатаз благоприятствует переносу фотогенерированных электронов из зоны проводимости брукита в зону проводимости анатаза, благодаря подходящему выравниванию запрещенной зоны брукита и анатаза, поскольку потенциал дна зоны проводимости (ЗП) брукита приблизительно на 0.14 эВ более отрицателен (по шкале водородного электрода сравнения), чем для анатаза [137]. Для композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$  вероятно образование пар анатаз/углерод и брукит/углерод; а данные по оптическим свойствам исследованных композитов свидетельствуют о появлении на границе раздела  $\text{TiO}_2/\text{C}$  связей Ti-

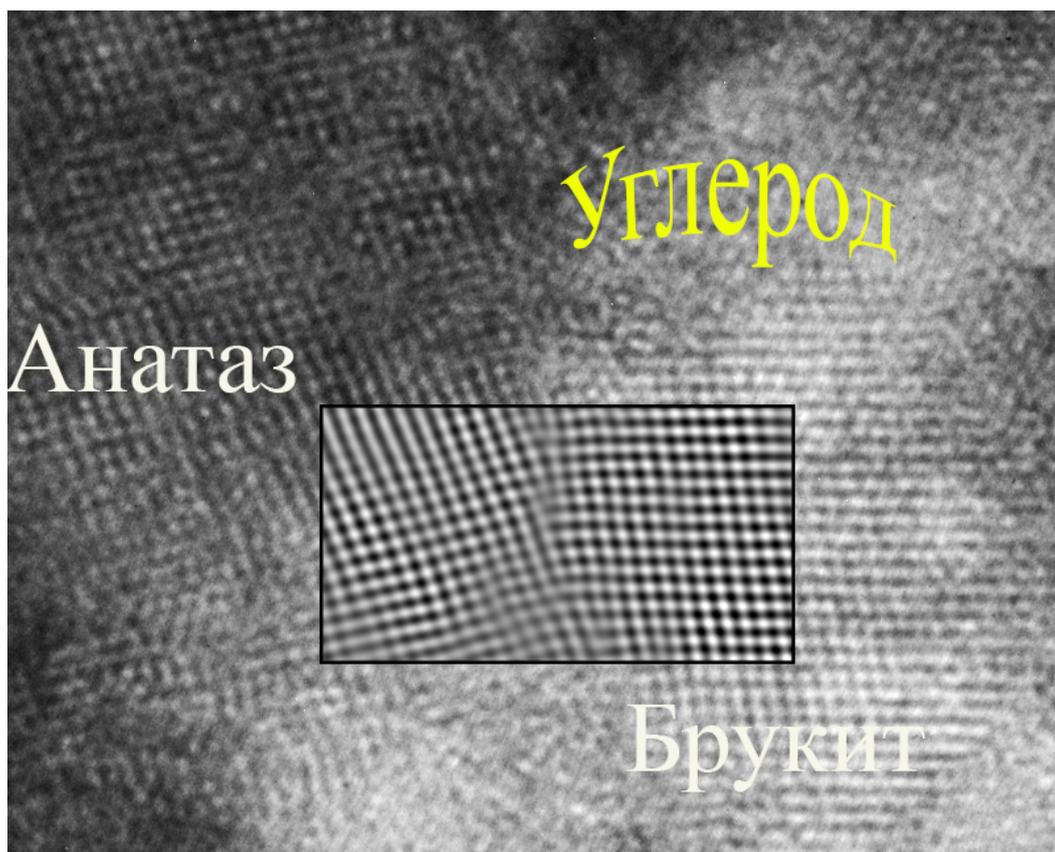


Рисунок 3.3.23 – HRTEM-изображение гетероструктуры брукит/анатаз в композите  $\text{TiO}_2/\text{C}$  с нанокристаллической матрицей  $\text{TiO}_2$ . Область, окружающая кристаллит брукита, имеет некристаллический контраст и содержит полимероподобный углерод.

С или Ti-O-C. Однако, на основании полученных выше результатов рентгеновской порошковой дифракции и Рамановских исследований (разделы 3.3.1.1- 3.3.1.3) нами был сделан вывод, что композитные наночастицы брукит/углерод более энергетически предпочтительны, чем композитные частицы анатаз/углерод. Следовательно, межфазное связывание сильнее для пары брукит/углерод. Тогда в богатом брукитом композите TiO<sub>2</sub>/C гетероструктуру углерод/брукит/анатаз можно рассматривать как наиболее предпочтительную, а по мере увеличения содержания брукита растет и доля подобных гетероструктур, имеющих прочную межфазную связь брукит/углерод.

На рисунке 3.3.23 показано HRTEM-изображение подобной гетероструктуры, наблюдаемой в композите TiO<sub>2</sub>/C, которая имеет нанокристаллическую матрицу TiO<sub>2</sub> и содержит до 0.7 мас. % (4.5 ат. %) свободного углерода. Виден довольно крупный кристаллит анатаза, имеющий границу раздела с небольшим (10 нм) нанокристаллитом брукита, а в области, окружающей нанокристаллиты брукита, наблюдается контраст, характерный для некристаллического состояния. Для данного композита TiO<sub>2</sub>/C с высокой степенью кристалличности эта область отнесена к полимероподобному углероду. Комментируя HRTEM-изображение с четкой межкристаллитной границей между анатазной и брукитной частицами, нельзя не сослаться на ряд работ по синтезу и исследованию анатаз/брукитных гетероструктур [14]. В этих работах установлено влияние углеродсодержащих прекурсоров на формирование гетероструктур анатаз/брукит, и предполагается, что остаточные углерод-содержащие группы на поверхности кристаллитов способствуют их сращиванию и формированию межкристаллитной границе анатаз/брукит.

Для синтезированных композитов TiO<sub>2</sub>/C считаем важным подчеркнуть, что фотогенерация электронов и дырок происходит не только в бруките или анатазе, которые характеризуются суженной запрещенной зоной из-за эффектов легирования углеродом в приповерхностных слоях диоксида титана, но также и в углеродной компоненте, схема 3.2. В пользу этого свидетельствуют более низкие значения IPCE и соответствующая высокая интенсивность излучательной рекомбинации (фотолюминесценции) носителей, которые наблюдаются для композитов с высоким содержанием углеродной компоненты. Углеродная компонента имеет оптическую щель 1–1.1 эВ, согласно оценкам, выполненным методом диффузного отражения, и электроны, генерируемые в углеродной прослойке, переходят в зону проводимости частицы брукита, а затем далее в зону проводимости частицы анатаза в гетероструктуре углерод/брукит/анатаз. Подобный механизм фотогенерации электронов и их переноса ранее был предложен для фотокатализатора C-допированный анатаз/брукит с углеродсодержащими частицами на поверхности TiO<sub>2</sub> [13].

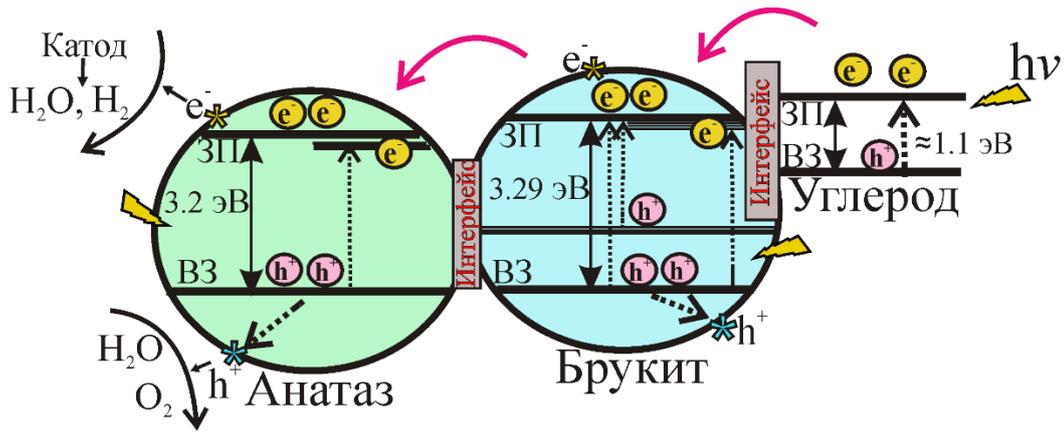


Схема 3.2. – Схема переноса электронов в композитах TiO<sub>2</sub>/C, формирующих гетероструктуры C/брукит/анатаз, где углерод является узкощелевым.

Результаты фотоэлектрохимических тестов показали, что для обедненных по углероду композитов TiO<sub>2</sub>/C (с концентрацией менее 0.3 мас. %) с нанокристаллической анатаз/брукитной матрицей, рост содержания брукита является ключевым фактором для высоких значений эффективности конверсии фотонов в фототок (IPCE-максимумов). Следовательно, продукт воздушного термолиза гликолята титана, который имеет аморфно-нанокристаллическую структуру и высокое содержание брукита, является промежуточным для получения нанокристаллического богатого брукитом композита TiO<sub>2</sub>/C, проявляющего улучшенные фотоэлектрохимические свойства. Повышенные значения IPCE для богатых брукитом композитов TiO<sub>2</sub>/C с высокой степенью кристалличности связываются с образованием наблюдаемых на HRTEM-изображениях гетероструктур, которые способствуют эффективному электронному транспорту. Гетероструктура характеризуется присутствием межкристаллитной границы анатаз/брукит (гетеропереходом) и углеродной прослойкой, предпочтительно окружающей нанокристаллит брукита.

### 3.3.4 Оценка тока обмена для реакции фотолиза воды в присутствии композита TiO<sub>2</sub>/C

Фотоактивные порошки TiO<sub>2</sub> с анатаз/брукитной матрицей, модифицированные углеродом, были также протестированы в качестве анодной фотоактивной добавки для фотоэлектрохимического разложения воды в щелочном растворе с концентрацией 1М КОН [89]. Проведено референсное исследование для порошка P25 Degussa. Фотостимулированный электролиз воды был реализован в оригинальной трех-электродной электрохимической ячейке с щелочным электролитом и рабочим идеально-поляризуемым (никелевым) электродом [89]. Тестовые импеданс-спектры ячейки без порошка TiO<sub>2</sub>/C показали, что никелевый рабочий электрод характеризуется в области низких частот (0.1–1 Гц) нулевой величиной обратного

поляризационного сопротивления ( $1/R_\eta$ ), следовательно, является идеально-поляризуемым электродом, рисунок 3.3.24.

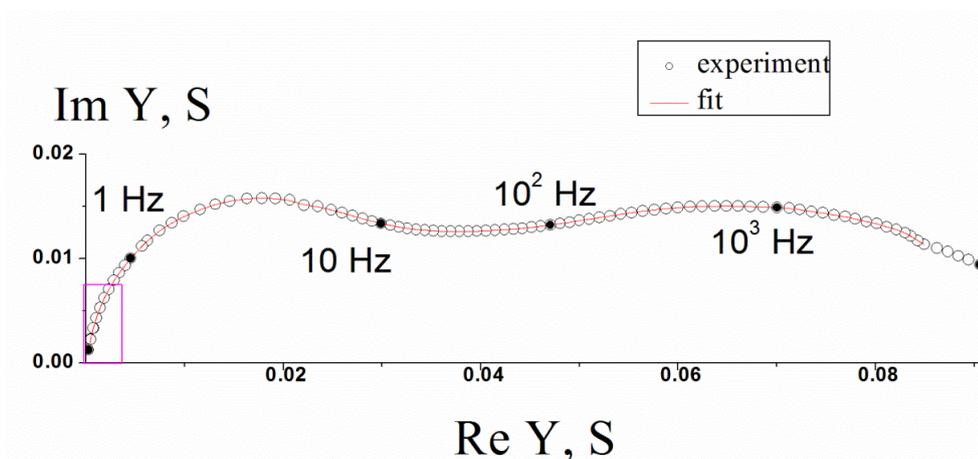


Рисунок. 3.3.24 – Экспериментальный адмиттанс-спектр (точки) и подгоночная кривая (линия) для ячейки без фотоактивной добавки. Упрощенная эквивалентная схема ( $R_\eta(R_xQ)$ ) использована для низкочастотного участка спектра, выделенного прямоугольником.

Импеданс-спектры никелевого электрода с порошком  $TiO_2/C$  показали, что он имеет конечное поляризационное сопротивление, и, следовательно, композит является фотоактивной добавкой, на поверхности которой реализуется реакция фотоэлектрохимического разложения воды:



Поляризационное сопротивление фотоактивной добавки определялось моделированием экспериментальных импеданс-спектров в рамках упрощенной эквивалентной схемы  $R_\eta(R_xQ)$ , где  $R_x$  – эффективное сопротивление высокочастотной части спектра,  $Q$  – константа фазового элемента. Установлен линейный характер зависимости обратного поляризационного сопротивления фотоактивного порошка  $TiO_2/C$  от его массы, и определена величина удельной проводимости композитного порошка  $TiO_2/C$  –  $9.2 \cdot 10^{-6}$  и  $4.0 \cdot 10^{-6}$  См/мг для реакции 3.3.1 при облучении ультрафиолетовым и видимым светом, соответственно. Значение удельного тока обмена  $I_0$  задается формулой:

$$I_0 = RT/F Y \quad (3.3.2)$$

где  $R$  и  $F$  – универсальная газовая постоянная и постоянная Фарадея соответственно,  $T$  – абсолютная температура, а  $Y$  – удельная проводимость [ $\text{См} / \text{м}^2$ ].

Удельная поверхность, определенная методом BET, для композита  $\text{TiO}_2/\text{C}$  составляет  $130 \text{ м}^2/\text{г}$ , что дает величины удельной проводимости  $Y$ , равные соответственно  $7 \cdot 10^{-5}$  и  $3 \cdot 10^{-5} \text{ См}/\text{м}^2$ . Оценка удельного тока обмена  $I_0$  дает значения  $1.8 \cdot 10^{-10}$  и  $0.78 \cdot 10^{-10} \text{ мол}/\text{см}^2\text{с}$  для реакции 3.3.2 под ультрафиолетом и видимым светом (рисунок 3.3.25). Сравнительное исследование

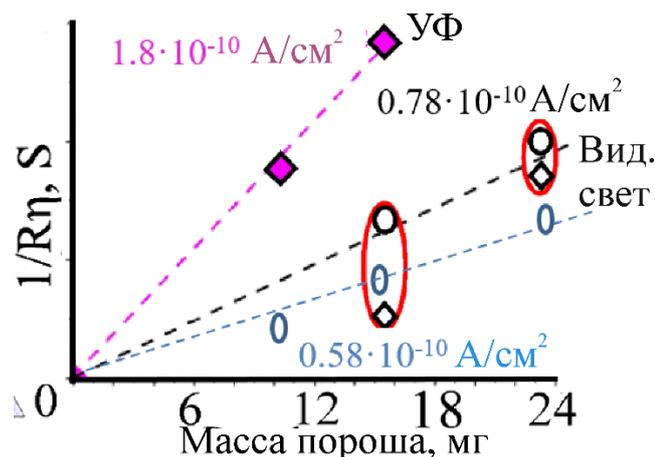


Рисунок 3.3.25 – Массовые зависимости обратного поляризационного сопротивления удельного фотоактивного порошка  $\text{TiO}_2/\text{C}$  и промышленного  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, испытанного в электрохимической ячейке в ультрафиолетовом и видимом излучении. ● – процедура подбора во всем диапазоне частот, ◆ – процедура подбора в низкочастотном интервале.

показало, что композитные порошки  $\text{TiO}_2/\text{C}$  характеризуются большими обменными токами, чем промышленный порошок  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, и, следовательно, являются более эффективными фотоанодами для фотоэлектрохимического разложения воды.

Методами HRTEM и Рамановской спектроскопии была протестирована структурная стабильность порошков  $\text{TiO}_2/\text{C}$  при использовании в качестве фотоактивной добавки для электрохимической ячейки, работающей в щелочном растворе. Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что двухфазная структура образцов сохраняется, но падает доля мелкодисперсной компоненты, рисунок 3.3.26. Данные Рамановской спектроскопии полностью подтверждают стабильность двухфазной диоксидной матрицы и присутствующей углеродной компоненты после проведения электрохимических тестов в ячейке с щелочным 1М раствором КОН, рисунок 3.3.27. Для композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$  остается неизменным и по интенсивности, и по позиции полос КР-спектр, характерный для аморфного графитизированного углерода на участке  $1100 \text{ см}^{-1} - 1800 \text{ см}^{-1}$ .

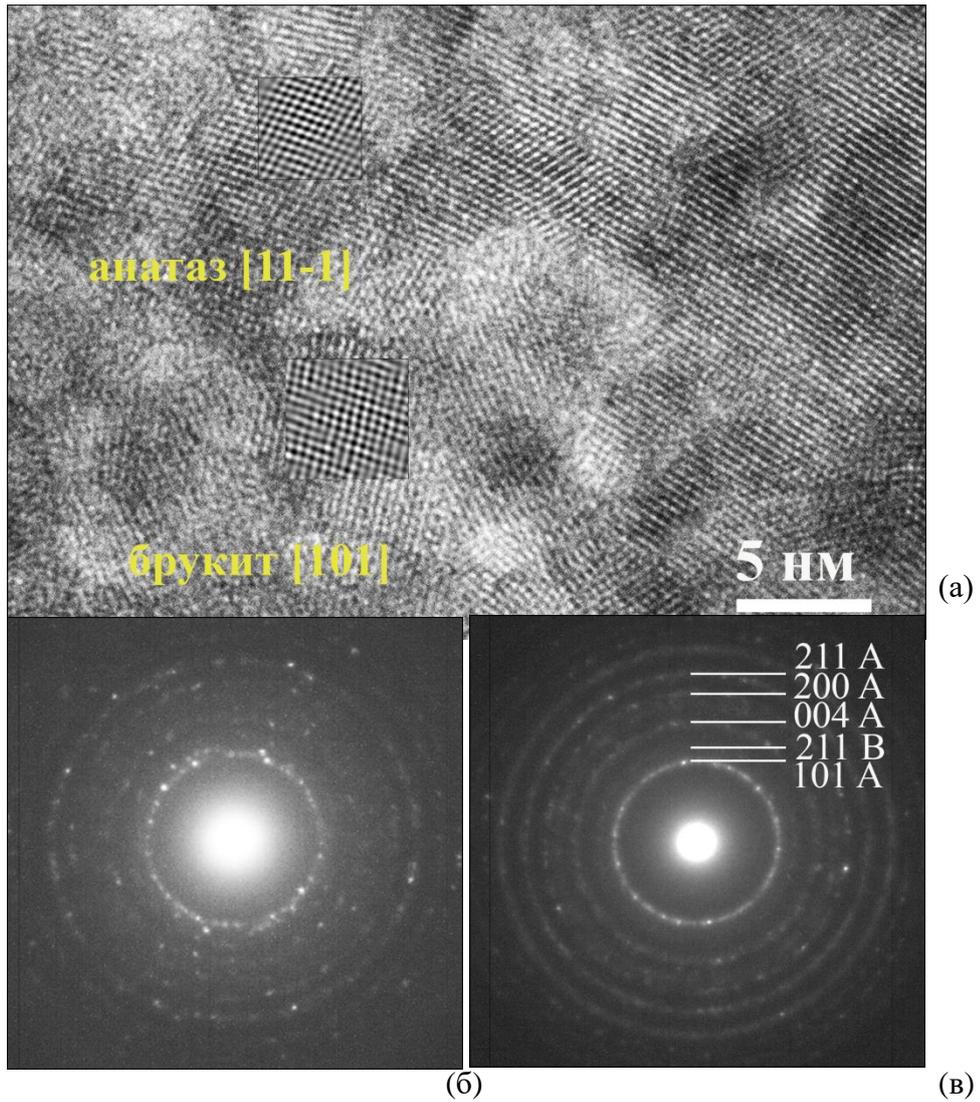


Рисунок 3.3.26 – HRTEM- изображения (а) и электронно-дифракционная картина порошка  $\text{TiO}_2/\text{C}$  (б) после электрохимического теста. Электронно-дифракционная картина композита  $\text{TiO}_2/\text{C}$  до электрохимического теста.

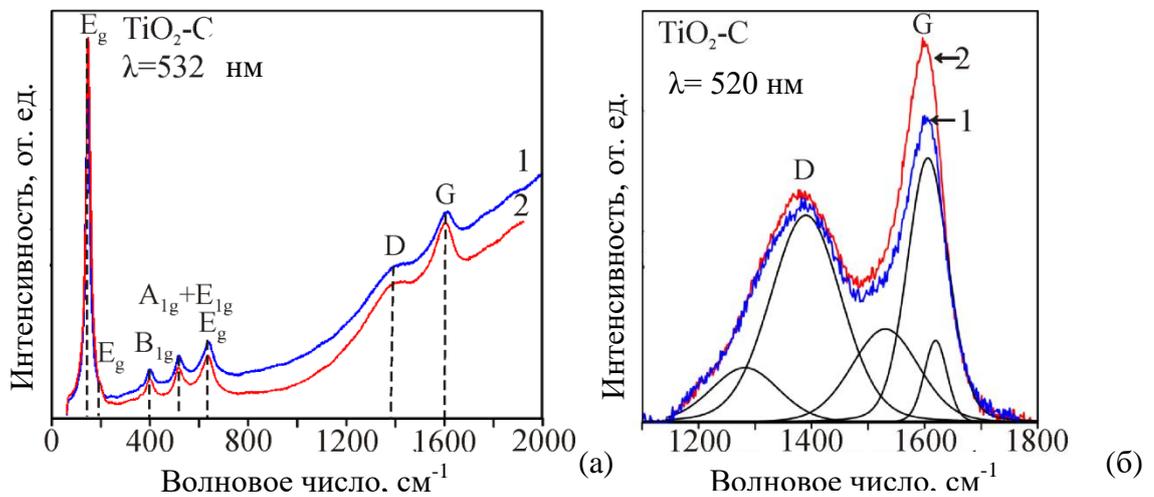


Рисунок 3.3.27 – Рамановские спектры порошков  $\text{TiO}_2/\text{C}$  до (1) и после (2) теста.

## ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3.3

1. Рентгеновской дифракцией, КР-спектроскопией и ДТА методом исследованы твердофазные продукты низкотемпературного воздушного термолиза гликолята титана в диапазоне температур 300 °С - 400 °С и их термическая стабильность на воздухе и в инертной Не-атмосфере. Установлено, что продукт воздушного термолиза – это композиты  $\text{TiO}_2/\text{C}$  с матрицей аморфное/анатаз/брукит и с полимероподобной углеродной компонентой с  $\text{COO}^-$  группами, для которых структура  $\text{TiO}_2$  матрицы изменяется от полностью рентгеноаморфной при 300 °С до нанокристаллической брукит/анатаз (рутил на уровне нескольких процентов) при 400 °С.

2. Присутствие свободного углерода и интенсивность экзотермической реакции разложения оказывают эффект на содержание брукита. Композит с максимальным содержанием брукита (30–40%) в кристаллической матрице формируется при температуре воздушного термолиза 350 °С, при которой скорость окисления гликолята титана и тепловой эффект максимальны, а содержание углеродной компоненты не более 1.3 мас.%. Рентгенофазовый анализ и локальный фазовый анализ методом КР-спектроскопии по линии ( $\text{V}_{1g} + \text{V}_{2g} + \text{V}_{3g}$ ) брукита, показал, что повышение концентрации углеродной компоненты до 2 мас. % и более приводит к подавлению превращения аморфное→брукит и обеднению матрицы по брукиту.

3. Предложен механизм подавления превращения аморфное→брукит при повышенных концентрациях свободного углерода. Предполагается, что композитные наночастицы углерод/брукит являются энергетически более стабильными, чем углерод/анатаз, благодаря повышенной поверхностной энергии кристаллитов брукита с размерами менее 11 нм, что препятствует их росту с увеличением углеродной концентрации. HRTEM изображения подтверждают наличие большей углеродной оболочки у малых (не более 5 нм) кристаллитов брукита.

4. Разработана схема дополнительных отжигов продуктов воздушного термолиза в инертной Не-атмосфере, чтобы получить обогащенные по брукиту  $\text{TiO}_2/\text{C}$  (не менее 20%) композиты с высокой степенью кристалличности.

5. Проведены фотоэлектрохимические тесты синтезированных  $\text{TiO}_2/\text{C}$  композитов в качестве фотоанодов для расщепления воды и рассчитаны спектральные зависимости эффективности конверсии фотонов в ток ячейки (IPCE-спектры). IPCE-значения композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$  растут с увеличением их степени кристалличности и снижением содержания полимероподобного углерода до 0.3 мас.%, что коррелирует с падением вклада излучательной

рекомбинации фотогенерированных носителей на дефектах-ловушках. Наилучшие значения IPCE (на уровне 30%), двукратно превышающие характеристики порошка P25 Degussa, проявляет композит с повышенным содержанием брукита.

6. Повышенные значения IPCE для богатых брукитом  $\text{TiO}_2/\text{C}$  композитов предлагается связывать с предпочтительной энергетической стабильностью пар углерод/брукит с узкощелевой углеродной компонентой ( $E_g \approx 1.1$  эВ) и образованием наблюдаемых на HRTEM-изображениях гетероструктур углерод/брукит/анатаз, благоприятных для электронной сепарации, с четкой межкристаллитной границей анатаз/брукит.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, КР-спектроскопии для фотоактивных композитов  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  и  $\text{TiO}_2/\text{C}$  выяснено влияние добавок  $\text{CdS}$  и свободного углерода на структурно-фазовые превращения в анатаз/брукитной матрице диоксида титана и формирование предпочтительных гетероструктур. Получены данные о фотолюминесцентных свойствах золь-гель  $\text{TiO}_2$  образцов и композитов  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{C}$  в видимой и БИК области, проанализированы связанные с ФЛ типы дефектов ловушек. Методами ИРСЕ-спектроскопии и импеданс-спектроскопии выяснены корреляции структурных, фотолюминесцентных и фотоэлектрохимических свойств фотоактивных композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$  и  $\text{TiO}_2$  образцов. Получены следующие основные выводы.

1. Для композитных порошков  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ , полученных прямым золь-гель методом так же, как и для  $\text{TiO}_2$  золь-гель образцов, стадия термического старения геля приводит к полному фазовому превращению аморфного состояния в нанокристаллическое с анатаз/брукитной структурой, обогащенной брукитом. Кинетика фазовых превращений в обеих системах  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  ( $C_{\text{CdS}}$  до 7–9%) существенно не отличается.
2. Установлены зависимости фотолюминесценции в видимой и БИК областях от содержания брукита в анатаз/брукитной матрице, от температурных отжигов в атмосфере кислорода (воздуха) и кристаллического совершенства брукитной фазы, оцененного по КР-полосам  $\text{V}_{1g} + \text{V}_{2g} + \text{V}_{3g}$  ( $323 \text{ см}^{-1}$ ). ФЛ в видимой области отнесена, в основном, к неглубоким и глубоким дефектам/ловушкам типа кислородных вакансий в анатазе, а БИК ФЛ к глубоким ловушкам в бруките.
3. Методами HRTEM и резонансной КР-спектроскопии показана иммобилизация  $\text{CdS}$  наночастиц с h-структурой в матрицу аморфное/анатаз/брукит в процессе золь-гель синтеза. Обнаружено предпочтительное окружение частиц  $\text{CdS}$ : это брукит в откристаллизованной анатаз/брукиной матрице и аморфный диоксид титана в слабокристаллизованной, что связывается со снижением термодинамической стабильности композитных частиц  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  в ряду - аморфный  $\text{TiO}_2 >$  брукит  $>$  анатаз. Предположение подтверждается МД расчетами.
4. Методами рентгеновской порошковой дифракции, КР-спектроскопии, HRTEM и ДТА показано, что продуктом воздушного термолиза гликолята титана являются композиты  $\text{TiO}_2/\text{C}$  с матрицей аморфное/брукит/анатаз и с полимерподобной углеродной компонентой с  $\text{COO}$ -группами, для которых структура  $\text{TiO}_2$  изменяется от рентгено-аморфной при  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  до нанокристаллической брукит/анатаз при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Разработана схема синтеза с отжигом продукта термолиза в He-атмосфере для получения композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$ , обогащенных брукитом (не менее 20%) с высокой степенью кристалличности.

5. Рентгенофазый анализ и локальный фазовый анализ КР-спектроскопией установили влияние свободного углерода на образование брукита в композите  $\text{TiO}_2/\text{C}$ . Наибольшая доля брукита (30–40%) образуется при температуре 350 °С, при которой скорость термолитиза максимальна, а остаточный углерод составляет около 1.5 мас. %. Повышение содержания углеродной компоненты подавляет кристаллизацию брукита. Предполагается, что композитные наночастицы брукит/углерод энергетически более предпочтительны, чем анатаз/углерод, из-за высокой поверхностной энергии брукита, что при повышенных концентрациях углерода подавляет их рост.

6. Анализ HRTEM-изображений установил, что в богатой брукитом откристиллизованной матрице формируются гетероструктуры с межкристаллитными границами, благоприятные для электронного транспорта: (1) анатаз/брукит в золь-гель  $\text{TiO}_2$  образцах, (2) CdS/брукит/анатаз, CdS/брукит в золь-гель композитах  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ , (3) аморфный углерод/брукит/анатаз в композитах  $\text{TiO}_2/\text{C}$ . Рост степени кристалличности и образование гетероструктур коррелируют с падением интенсивности излучательной рекомбинации носителей на структурных дефектах  $\text{TiO}_2$  и добавки и, следовательно, способствуют сепарации фотогенерированных носителей и улучшению фотокаталитических и фотоэлектрохимических свойств.

7. Фотоэлектрохимические тесты показали, что значения эффективности преобразования фотонов в ток электрохимической ячейки (IPCE) растут с увеличением степени кристалличности и содержания брукита для золь-гель образцов  $\text{TiO}_2$  и композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$ , где полимероподобная углеродная компонента (не более 0.3 мас.%) является узкощелевой  $E_g \approx 1.1$  эВ. Предложена схема электронного транспорта в гетероструктуре углерод/брукит/анатаз. Максимальное значение IPCE около 30% имеет композит  $\text{TiO}_2/\text{C}$ , оно двухкратно превышает значение для P25 Degussa и сопоставимо с эффективностью для нанотрубок диоксида титана, полученных сложными синтетическими методиками.

8. С использованием импеданс-спектроскопии на трех-электродной ячейке продемонстрирована стабильность и более высокая эффективность  $\text{TiO}_2/\text{C}$  композитов по сравнению с коммерческим порошком Degussa P25 в качестве фотоактивных анодов для реакции фотоэлектрохимического разложения воды в щелочной среде.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Photocatalytic TiO<sub>2</sub>-Based Nanostructures as a Promising Material for Diverse Environmental Applications: A Review / M. Gatou, A. Syrrakou, N. Lagopati, E. A. Pavlatou // *Reactions*. – 2024. – V. 5. – P. 135–194.
- 2 A Review of Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>)-Based Photocatalyst for Oilfield-Produced Water Treatment / H.N.C. Dharma, J. Jaafar, N. Widiastuti et. al. // *Membranes*. – 2022. – V. 12. – P. 345.
- 3 A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production / M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2007. – V. 11. – P. 401-425.
- 4 A review of TiO<sub>2</sub> nanostructured catalysts for sustainable H<sub>2</sub> generation / M. Ge, J. Cai, J. Iocozzia et. al. // *International journal of hydrogen energy*. – 2017. – P. 1-32.
- 5 Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review / Y. Wang, Q. Wang, X. Zhan et. al. // *Nanoscale*. – 2013. – V. 5. – P. 8326.
- 6 Preparation of carbon-coated brookite@anatase TiO<sub>2</sub> heterophase junction nanocables with enhanced photocatalytic performance / R. Tan, Y. Wang, Z. Jin et. al. // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2020. – V. 19. – P. 966-975.
- 7 Bicrystalline TiO<sub>2</sub> with controllable anatase-brookite phase content for enhanced CO<sub>2</sub> photoreduction to fuels / H. Zhao, L. Liu, J.M. Andino, Y.Li // *J. Mater. Chem.A.* – 2013. – V. 1. – P. 8209.
- 8 Brookite, a sometimes under evaluated TiO<sub>2</sub> polymorph / M. Manzoli, F.S. Freyria, N. Blangettib and B. Bonelli // *RSC Adv.* – 2022. – V. 12. – P. 3322-3334.
- 9 Trapping-Induced Enhancement of Photocatalytic Activity on Brookite TiO<sub>2</sub> Powders: Comparison with Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> Powders / J.J.M. Vequizo, H. Matsunaga, T. Ishiku et. al. // *ACS Catal.* – 2017. – V. 7. – P. 2644-2651.
- 10 Oxygen induced enhancement of NIR emission in brookite TiO<sub>2</sub> powders: comparison with rutile and anatase powders / J.M. Vequizo, S. Kamimura, T. Ohno, A. Yamakata // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2018. – V. 20. – P. 3241-3248.
- 11 Effect of alcohol content and calcination temperature on the textural properties of bimodally mesoporous titania / J. Yu., J.C. Yu, W. Ho et. al. // *Appl. Catal. A.* – 2003. – V. 255. – P. 309-320.
- 12 Enhancing effects of water content and ultrasonic irradiation on the photocatalytic activity of nano-sized TiO<sub>2</sub> powders / J.C. Yu, J. Yu, L. Zhang, W. Ho // *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2002. – V. 148. – P. 263-271.

- 13 High performance sulfur, nitrogen and carbon doped mesoporous anatase-brookite TiO<sub>2</sub> photocatalyst for the removal of microcystin-LR under visible light irradiation / S.M. El-Sheikh, G. Zhang, H.M. El-Hosainy et. al. // *J. Hazardous Materials*. – 2014. – V. 280. – P. 723-733.
- 14 Influence of LA/Ti molar ratio on the complex synthesis of anatase/brookite nanoparticles and their hydrogen production / J. Cihlar, L.K. Tinoco Navarro, V. Kasparek et. al. // *J. of Hydrogen energu.* – 2021. – V. 46. – P. 8578-8593.
- 15 Influence of carbon source on the anatase and brookite mixed phase of the C-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic activity / Y. Duan, X. Chen, X. Zhang et. al. // *Solid State Scie.* – 2018. – V. 86. – P. 12-18.
- 16 Facile, rapid and efficient doping of amorphous TiO<sub>2</sub> by pre-synthesized colloidal CdS quantum dots / A.S. Vorokh, N.S. Kozhevnikova, T.I. Gorbunova et. al. // *J. Alloys Compd.* – 2017. – V. 706. – P. 205-214.
- 17 Лучинский Г. П. Химия титана / Г. П. Лучинский. – Москва: Изд-во «Химия», 1971. – 470 с.
- 18 Морозов А. Н. Синтез и каталитические свойства наноструктурированных покрытий диоксида титана : дис. ... канд. хим. наук: 05. 17. 01 / Морозов Александр Николаевич. – Москва, 2014. – 160 с.
- 19 Meinhold G. Rutile and its applications in earth sciences / G. Meinhold // *Earth-Science Reviews*. – 2010. – V. 102. – P. 1-28.
- 20 Zhang H. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub> / H. Zhang, J.F. Banfield // *J. Phys. Chem. B*. – 2000. – V. 104(15). – P. 3481-3487.
- 21 Luca V. Comparison of Size-Dependent Structural and Electronic Properties of Anatase and Rutile Nanoparticles / V. Luca // *J. Phys. Chem. C*. – 2009. – V. 113. – P. 6367-6380.
- 22 Zhang H. The size dependence of the surface free energy of titania nanocrystals / H. Zhang, B. Chena and J. F. Banfieldab // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – V. 11. – P. 2553-2558.
- 23 The Raman spectrum of brookite, TiO<sub>2</sub> (Pbca, Z = 8) / G. A. Tompsett, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney et. al. // *J. Raman Spectrosc.* – 1995. – V. 26. – P. 57.
- 24 Iliev M.N. Raman and infrared spectra of brookite (TiO<sub>2</sub>): Experiment and theory / M. N. Iliev, V. G. Hadjiev, A. P. Litvinchuk // *J. Vib. Spectrosc.* – 2013. – V. 64. – P. 148-152.
- 25 Titanium dioxide synthesized using titanium chloride: size effect study using Raman spectroscopy and photoluminescence / S.K. Gupta, R. Desai, P.K. Jha et. al. // *J. Raman Spectroscopy*. – 2010. – V. 41. – P. 350-355.

- 26 Balaji S. Phonon confinement studies in nanocrystalline anatase-TiO<sub>2</sub> thin films by micro Raman spectroscopy / S. Balaji, Y. Djaoued, J. Robichaud // *J. Raman Spectroscopy*. – 2006. – V. 37. – P. 1416-1422.
- 27 Sahoo S. Raman line shapes of optical phonons of different symmetries in anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals // S. Sahoo, A.K. Arora, V.J. Sridharan // *Phys. Chem. C*. – 2009. – V. 113. – P. 16927-16933.
- 28 Parker J.C. Calibration of the Raman spectrum to the oxygen stoichiometry of nanophase TiO<sub>2</sub> / J.C. Parker and R.W. Siegel // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. – V. 57. – P. 943.
- 29 Effects of Confinement, Strain and Nonstoichiometry on Raman Spectra of Anatase TiO<sub>2</sub> Nanopowders / M.J. Šćepanovića, M.U. Grujić-Brojčinb, Z.D. Dohčević-Mitrovićc and Z.V. Popovićd // *Materials Science Forum*. – 2006. – V. 518. – P. 101-106.
- 30 Micro-Raman analysis of titanium oxide/carbonnanotubes-based nanocomposites for hydrogen sensing applications / S. Santangelo, G. Messina, G.Faggio et. al. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2010. – V. 183. – P. 2451-2455.
- 31 Characterization of La-Doped TiO<sub>2</sub> Nanopowders by Raman Spectroscopy / M. Scepanovica, S. Askrabica, V. Bereca et. al // *Acta physica polonica A*. – 2009. – V. 115. – P. 771-774.
- 32 Size–strain line-broadening analysis of anatase/brookite (TiO<sub>2</sub>)-based nanocomposites with carbon (C): XRPD and Raman spectroscopic analysis / A. Kremenovic, M. Grujic'-Brojic, N. Tomic'et. al. // *Acta Cryst.* – 2022. – V. B78. – P. 214-222.
- 33 The influence of brookite impurities on the Raman spectrum of TiO<sub>2</sub> anatase nanocrystals / M.C. CeballosC-huc, C.M. Ramos-Castillo, J.J. Alvarado-Gil et. al. // *J. Phys. Chem. C*. – 2018. – V. 123. – P. 19921-19930.
- 34 Theoretical Studies on Anatase and Less Common TiO<sub>2</sub> Phases: Bulk, Surfaces, and Nanomaterials / F. De Angelis, C. Di Valentin, S. Fantacci et. al. // *Chem. Rev.* – 2014. – V. 114. – P. 9708-9753.
- 35 Highly Active Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Powders Obtained by Thermohydrolysis of TiCl<sub>4</sub> in Water / A. Di Paola, M. Bellardita, R. Ceccato et. al. // *J. Phys. Chem. C* – 2009. – V. 113. – P. 15166-15174.
- 36 Paola A. Di. Brookite, the Least Known TiO<sub>2</sub> Photocatalyst / A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano // *Catalysts*. – 2013. – V. 3(1). – P. 36-73.
- 37 Monai M. Brookite: Nothing New under the Sun? / M. Monai, T. Montini, P. Fornasiero // *Catalysts*. – 2017. – V. 7. – P. 304.
- 38 Size dependency of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol / H. Lin, C.P. Huang, W. Li, C. Ni et. al. // *Appl. Catalysis B: Environmental*. – 2006. – V. 68. – P. 1-11.

- 39 Fujishima A. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode / A. Fujishima, K. Honda // *Nature*. – 1972. – V. 238. – P. 37.
- 40 Sawal M.H. A review of recent modification strategies of TiO<sub>2</sub>-based photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting performance / M.H. Sawal, A.A. Jalil, N.F. Khusnun // *Electrochimica Acta*. – 2023. – V. 467. – P. 143142.
- 41 Chen Z. Photoelectrochemical Water Splitting / Z. Chen, H.N. Dinh, E. Miller. – London, 2013. – P. 126.
- 42 Excitation Wavelength-and Medium-Dependent Photoluminescence of Reduced Nanostructured TiO<sub>2</sub> Films / L. Mascaretti, V. Russo, G. Zoppellaro et. al. // *J. Phys. Chem. C*. – 2019. – V. 123. – P. 11292-11303.
- 43 Photoluminescence Mechanisms in Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> / D.K. Pallotti, L. Passoni, P. Maddalena et. al. // *J. Phys. Chem. C*. – 2017. – V. 121(16). – P. 9011-9021.
- 44 Rational design of type-II nano-heterojunctions for nanoscale optoelectronics / Z. Zheng, X. Zu, Y. Zhang, W. Zhou // *Materials Today Physics*. – 2020. – V. 15 – P. 100262.
- 45 Highly photocatalytic activity of brookite/rutile TiO<sub>2</sub> nanocrystals with semi-embedded structure / Yb. Cao, X. Li, Z. Bian et. al. // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2016. – V. 180. – P. 551.
- 46 Sol–gel solvothermal route to synthesize anatase / brookite / rutile TiO<sub>2</sub> nanocomposites with highly photocatalytic activity / X. Qian, H. Han, Y. Chen, Y. Yuan // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2018. – V. 85. – P. 1.
- 47 Low-Temperature Synthesis of Anatase/Rutile/Brookite TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on a Polymer Membrane for Photocatalysis / K. Fischer, A. Gawel, D. Rosen et. al. // *Catalysts*. – 2017. – V. 7. – P. 209.
- 48 Hotchandani S. Charge-transfer processes in coupled semiconductor systems. Photochemistry and photoelectrochemistry of the colloidal cadmium sulfide-zinc oxide system / S. Hotchandani, P.V. Kamat // *J. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96. – P. 6834.
- 49 Sol–gel synthesis of mesoporous anatase–brookite and anatase–brookite–rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic properties / B.K. Mutuma, G.N. Shao, W.D. Kim, H.T. Kim // *J. Colloid and Interface Sci.* – 2015. – V. 442. – P. 1.
- 50 Work function of TiO<sub>2</sub> (anatase, rutile, and brookite) single crystals: effects of the environment / V. Mansfeldova, M. Zlamalova, H. Tarabkova et. al. // *J. Physical Chemistry C*. – 2021. V. 125. P. 1902-1912.
- 51 Kholodnaya G. TiO<sub>2</sub>@C nanocomposites – from synthesis to application: A review / G. Kholodnaya, R. Sazonov, and D. Ponomarev // *Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures*. – 2021. – V. 29. – P. 487-526.

- 52 Characteristics and performance of rutile/anatase/brookite  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2\text{-Ti}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$  multiphase mixed crystal for the catalytic degradation of emerging contaminants / H. Kangkai, E. Lei, D. Zhao et. al. // *CrystEngComm.* – 2020. – V. 22. – P. 1086-1095.
- 53 Facile preparation of anatase–brookite–rutile mixed-phase N-doped  $\text{TiO}_2$  with high visible-light photocatalytic activity / H. Wang, X. Gao, G. Duan et. al. // *Journal of Environmental Chemical Engineering.* – 2015. – V. 3(2). – P. 603-608.
- 54 Synthesis of Anatase/Brookite Mixed Phase  $\text{TiO}_2$  Nanostructures and its Photocatalytic Performance Study / N.S. Jawale, S.S. Arbuj, G.G. Umarji and S.B. Ran // *Energy Technology & Environmental Science.* – 2021. – V. 6. – P. 8861-8867.
- 55  $\text{TiO}_2$  Processed by pressurized hot solvents as a novel photocatalyst for photocatalytic reduction of carbon dioxide / M. Reli, M. Kobielsuz, L. Matejová et. al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – V. 391. – Part B. – P. 282
- 56 Low Energy Consumption Synthesis of Nanostructured  $\text{TiO}_2$  Particles by Combining Oxidant Peroxide Method and Microwave-Assisted Hydrothermal Treatment / A.P. Garcia, I.C.L. Rocha, P.H F. dos Santos et. al. // *J. Nanomater.* – 2016. – V. 4910536. – P. 1.
- 57 Direct Z-scheme anatase/rutile bi-phase nanocomposite  $\text{TiO}_2$  nanofiber photocatalyst with enhanced photocatalytic  $\text{H}_2$ -production activity / F. Xu, W. Xiao, B. Cheng, J. Yu // *J. international journal of hydrogen energy.* – 2014. – V. 39. – P. 15394-15402.
- 58 Polymorph Engineering of  $\text{TiO}_2$ : Demonstrating How Absolute Reference Potentials Are Determined by Local Coordination / J Buckeridge, K.T. Butler, C.R.A. Catlow et. al. // *Chemistry of Materials.* – 2015. – V. 27(11). – P. 3844-3851.
- 59 The synergistic effect of anatase and brookite for photocatalytic generation of hydrogen and diclofenac degradation / T.M. Khedr, S. E. Sheikh, E. Kowalska and H.M. Abdeldayem // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2021. – V. 9. – P. 106566.
- 60 A highly efficient  $\text{TiO}_{2-x}$  nano-heterojunction photocatalyst for visible light induced antibacterial applications / V. Etacheri, G. Michlist, M.K. Seery et.al. // *ACS Advanced Mater.* – 2013. – V. 5. – P. 1663-1672.
- 61 Microstructure and crystallization behavior of  $\text{TiO}_2$  precursor prepared by the sol-gel method using metal alkoxide / K. Terabe, K. Kato, H. Miyazaki et. al. // *J. Materials science.* – 1994. – V. 29. – P. 1617-1622.
- 62 Biphasic anatase-brookite nanoparticles prepared by solegel complex synthesis and their photocatalytic activity in hydrogen production / J. Cihlar, V. Kasperek, M. Kralova, K. Castkova // *J. Hydrogen Energy.* – 2015. – P. 1-13.

- 63 Cihlar J. Low-temperature sol-gel synthesis of anatase nanoparticles modified by Au, Pd and Pt and activity of TiO<sub>2</sub>/Au, Pd, Pt photocatalysts in water splitting / J. Cihlar, E. Bartonickova, J. Cihlar // *J Sol-Gel Sci Technol.* – 2013. – V. 65. – P. 430-442.
- 64 Non-classical growth of brookite nanorods / I.V. Kolesnika, D.A. Kozlova, A.S. Poluboyarinova et. al. // *CrystEngComm.* – 2019. – P. 1-19.
- 65 Tung Ha Thanh. The CdS/CdSe/ZnS Photoanode Cosensitized Solar Cells Based on Pt, CuS, Cu<sub>2</sub>S, and PbS Counter Electrodes / Tung Ha Thanh, Dat Huynh Thanh, Vinh Quang Lam // *Advances in OptoElectronics.* – 2014. – P. 1-9.
- 66 Enhanced cyclability of CdS/TiO<sub>2</sub> photocatalyst by stable interface structure / D. He, M. Chen, F. Teng et.al. // *Superlattices Microstruct.* – 2012. – V. 51. – P. 799-808.
- 67 Multi-layered mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films with large pores and highly crystalline frameworks for efficient photoelectrochemical conversion / D. Feng, W. Luo, J. Zhang et. al. // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – V. 1. – P. 1591-1599.
- 68 Tuning band alignment by CdS layers using a SILAR method to enhance TiO<sub>2</sub>/CdS/CdSe quantum-dot solar-cell performance / B. Zhang, J. Zheng, X. Li et. al. // *Chem. Comm.* – 2016. – V. 52. – P. 5706-5709.
- 69 Probing Ultrafast Photoinduced Electron Transfer to TiO<sub>2</sub> from CdS Nanocrystals of Varying Crystallographic Phase Content / S. Mazumdar, K. Roy, V. Srihari et. al. // *J. of Phys. Chem. C.* – 2015. – V. 119(30). – P. 17466-17473.
- 70 CdS/CdSe co-sensitized brookite H:TiO<sub>2</sub> nanostructures: charge carrier dynamics and photoelectrochemical hydrogen generation / Y.-S. Chang, M. Choi, M. Baek et. al. // *Appl. Catalysis B: Environmental.* – 2018. – V. 225. – P. 379-385.
- 71 Formation Mechanism of TiO<sub>2</sub> Polymorphs under Hydrothermal Conditions Based on Structure Evolution of [Ti(OH)<sub>h</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6-h</sub>]<sub>4-h</sub> Monomers / J. Zhang, P. Sun, P. Jiang et. al. // *J. Mater. Chem. C.* – 2019. – V. 7. – P. 5764-5771.
- 72 Synthesis and characterization of CdS doped TiO<sub>2</sub> nanocrystalline powder: A spectroscopic study. / P. Thakur, R. Chadha, N. Biswas et. al. // *Materials Research Bulletin.* – 2012. – V. 47. – P. 1719-1724.
- 73 Carbon quantum dots modified anatase/rutile TiO<sub>2</sub> photoanode with dramatically enhanced photoelectrochemical performance / T. Zhou, S. Chen, L. Li et.al. // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2020. – V. 269. – P. 118776.
- 74 Leary R. Review Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO<sub>2</sub> photocatalysis / R. Leary, A. Westwood // *Carbon.* – 2011. – V. 49. – P. 741-772.

- 75 Observation of carbon-containing nanostructured mixed titania phases for visible-light photocatalysts / P.-W.Chou, S. Treschev, P.-H. Chung et. al. // *Appl.Phys.Letter.* – 2006. – V. 89. P. 131919.
- 76 Optical and Photocatalytic Properties of Carbon-Activated Anatase with Spherical Shape of Aggregates / V.N. Krasil'nikov, V.P. Zhukov, I.V. Baklanova et.al. // *Cat. Lett.* – 2015 – V. 145(6). – P. 1290-1300.
- 77 Ethylene glycol-mediated synthesis of metal oxide nanowires / X. Jiang, Y. Wang, T. Herricks and Y. Xia // *J. of Materials Chemistry.* – 2004. – V. 14. – P. 695-703.
- 78 Hydrothermal synthesis and characterization of a novel one-dimensional titanium glycolate complex single crystal:  $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$  / D. Wang, R. Yu, N. Kumada and N. Kinomura // *Chem. Mater.* – 1999. – V. 11. – P. 2008-2012.
- 79 Cheng G. Same titanium glycolate precursor but different products: successful synthesis of twinned anatase  $\text{TiO}_2$  nanocrystals with excellent solar photocatalytic hydrogen evolution capability / G. Cheng, Y. Wei, J. Xiong // *Inorganic Chemistry Frontiers.* – 2017. V. 4. – P. 1319-1329.
- 80 Low-temperature sol–gel synthesis and photoactivity of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  with the anatase / brookite structure and an amorphous component / N.S. Kozhevnikova, E.S. Ul'yanova, E.V. Shalaeva et. al. // *Kinet. Catal.* – 2019. – T. 60. – № 3. – C. 325-336.
- 81 Niederberger M. Organic Reaction Pathways in the Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles / M. Niederberger, G. Garnweitner // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V. 12. – P. 7282-7302.
- 82 Ohtani B. Photocatalytic Activity of Amorphous-Anatase Mixture of Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions / B. Ohtani, Y. Ogawa, S. Nishimoto // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – V. 101. – P. 3746-3752.
- 83 Making sense of nanocrystal lattice fringes / P. Fraundorf, W. Qin, P. Moeck, E. Mandell // *J. of Applied Physics.* – 2005. – V. 98(11). – P. 114308.
- 84 Lattice fringes fingerprinting in two dimensions with database support / P. Moeck, B. Seipel, R. Bjorge, P. Fraundorf // *NSTI-Nanotech.* – 2006. – V. 1. – P. 741-744.
- 85 Chen Z. Photoelectrochemical Water Splitting. Standards, Experimental Methods, and Protocols / Z. Chen, H.N. Dinh, E. Miller // Springer, New York Heidelberg Dordrecht London. – 2013. – P. P. 126.
- 86 Study of the influence of anodizing parameters on the photocatalytic activity of preferred oriented  $\text{TiO}_2$  nanotubes self-doped by carbon / Y.V. Yuferov, I.D. Popov, F.M. Zykov et. al. // *Applied Surface Science.* – 2022. V. 573. – P. 151366.

- 87 Flexible TiO<sub>2</sub>/PVDF/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite with excellent light photocatalytic performance / T.-T. Zhou, F.-He. Zhao, Y.-Q. Cui et. al. // *Polymers*. – 2020. V. 15. – P. 55.
- 88 Пат. 2717315С1 Российская Федерация, МПК С25В 1/04, С25В 9/06, С25В 15/00. Способ определения удельной скорости процессов на поверхности материала в реакции фотостимулированного электролиза воды и ячейка для осуществления способа / Шкерин С. Н., Таразанов Б. Т., Шалаева Е. В., Гырдасова О. И. ; заявитель и патентообладатель ИБЕЭ УрО РАН (RU), ИХТТ УрО РАН (RU). – № 2019130256; заявл. 26.09.2019; опубл. 20.03.2020, Бюл. № 8.
- 89 Novel testing procedure of area-specific exchange current density for photoactive powder: Application in PEC water splitting / E.S. Ulyanova, S.N. Shkerin, E.V. Shalaeva et. al. // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46. – P. 16888-16898.
- 90 Local environment of CdS nanoparticles incorporated into anatase/brookite matrix via sol-gel route: HRTEM, Raman spectroscopy and MD simulation / E.S. Ulyanova, D.A. Zamyatin, A.M. Murzakaev et. al. // *Materials Today Communications*. – 2020. – V. 25. – P. 101465.
- 91 Size and phonon-confinement effects on low-frequency Raman mode of anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystal / Ke-Rong Zhu, Ming-Sheng Zhang, Q.Chena, Z.Yina. // *Phys Lett*. – 2005. – P. 220-227.
- 92 Richter H. The one phonon spectrum in microcrystalline silicon / H. Richter, Z. P. Wang, L. Ley // *J. Solid State Commun*. – 1981. – V. 39. – P. 625-629.
- 93 Ohsaka T. Raman Spectrum of Anatase, TiO<sub>2</sub>. / T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki // *J. of Raman Spectroscopy*. – 1978. – V. 7. – P. 321-324.
- 94 Experimental assessment of the phonon confinement in TiO<sub>2</sub> anatase nanocrystallites by Raman spectroscopy / D. Georgescu, L. Baia, O. Ersen et. al. // *J. of Raman Spectroscopy*. – 2012. – V. 43. – P. 876-883.
- 95 UV-Visible photoluminescence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by hydrothermal method / S. Mathew, A.K. Prasad, T. Benoy et. al. // *J. Pluoresc*. – 2012. – V. 22. – P. 1593-1599.
- 96 Photoluminescence properties of TiO<sub>2</sub> nanofibers / Chetibi L., Busko T., Kulish N.P. et. al. // *J. Nanopart. Res*. – 2017. – V. 19. – P. 129.
- 97 Reduction of oxygen vacancy related traps in TiO<sub>2</sub> and the impacts on hybrid perovskite solar cells / Y.C. Ho, N.F. Hoque, E. Stoneham et. al. // *J. Phys. Chem. C*. – 2017. – V. 121. – P. 23939-23946.
- 98 Evidence for Ti interstitial induced extended visible absorption and near infrared photoluminescence from undoped TiO<sub>2</sub> nanoribbons: an in situ photoluminescence study / B. Santara, P.K. Giri, K. Imakita, M. Fujii et. al. // *J. Phys. Chem. C*. – 2013. – V. 117. – P. 23402-23411.

- 99 Photoluminescence in anatase titanium dioxide nanocrystals / W.F. Zhang, M.S. Zhang, Z. Yin, Q. Chen // *Appl. Phys. B.* – 2000. – V. 70. – P. 262-265.
- 100 Vorokh A. S. Direct-space visualization of the short and “average” long-range orders in the nanocrystalline structure of a single cadmium sulfide nanoparticle / A.S. Vorokh, A.A. Rempel // *JETF Letters.* – 2010. – V. 91. – P. 100-104.
- 101 Nakashima S. Raman Spectroscopy of Semiconductors / S. Nakashima, H. Harima // *Handbook of Vibrational Spectroscopy.* – Chichester: UK. 2006. – V. 4. – P. 2637-2650.
- 102 Prabhy R. Study of optical phonon modes of CdS nanoparticles using Raman spectroscopy / R. Prabhy, M.A. Khadar // *Bull. Mater. Scie.* – 2008. – V. 31. – P. 511-515.
103. Raman spectroscopy of II-VI semiconductor nanostructures: CdS quantum dots / B. Schreder, C. Dem, M. Schmitt et.al. // *J. Raman Spectroscopy.* – 2003. – V. 34. - P. 100-103.
- 104 Visible light photo-luminescence in TiO<sub>2</sub>/CdS nanopowders synthesized by sol-gel route: effect of gel aging time / E.S. Ulyanova, D.A. Zamyatin, V.Y. Kolosov, E.V. Shalaeva. // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathe-Matics.* – 2020. – V. 11(4) – P. 480-487.
- 105 Abken A. E. Photoluminescence study of polycrystalline photovoltaic CdS thin film layers grown by close-spaced sublimation and chemical bath deposition / A.E. Abken, D.P. Halliday, K. Durose // *J. of Applied Physics.* – 2009. – V. 105. – P. 064515.
- 106 Enhanced photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> nanorod arrays decorated with CdS nanoparticles / Z. Xie, Z. Liu, W. Wang et.al. // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2014. – V. 15(5). — P. 055006.
- 107 Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information / A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe et. al. // *Carbon.* – 2005. – V. 43. – P. 1731-1742.
- 108 Raman spectroscopy of bottom-up synthesized graphene quantum dots: size and structure dependence / E. Dervishi, Z. Ji, H. Htoon et. al. // *Nanoscale.* – 2019. V. 11. – P. 16571-16581.
- 109 Bokobza L. Raman spectra of carbon-based materials (from graphite to carbon black) and of some silicone composites / L. Bokobza, J.-L. Bruneel and M. Couzi // *C.* – 2015. –V. 1. – P. 77-94.
- 110 Sutton C.C.R. Modelling the antisymmetric and symmetric stretching vibrational modes of aqueous carboxylate anions / C.C.R. Sutton, G.V. Franks, G. da Silva // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 2015. – V. 134. – P. 535-542.
- 111 Hong S.-H. Micro-Raman spectroscopy on a-C:H nanoparticles / S.-H. Hong and J. Winter // *J. of Appl. Physics.* – 2005. – V. 98. – P. 124304.

- 112 Evaluation of kinetic data for crystallization of TiO<sub>2</sub> prepared by hydrolysis method / B.D. Stojanovic, Z.V. Marincovic, G.O. Brancovic, and E. Fidancevska // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2000. – V. 60. – P. 595-604.
- 113 Jiang X. Monodispersed spherical colloids of titania: synthesis, characterization, and crystallization / X. Jiang, T. Herricks and Y. Xia // *Adv. Mater.* – 2003. V. 15. P. 1205-1209.
- 114 Microstructure and crystallization behavior of TiO<sub>2</sub> precursor prepared by the sol-gel method using metal alkoxide / K. Terabe, K. Kato, H. Miyazaki et. al. // *J. Materials science*. – 1994. – V. 29. – P. 1617-1622.
- 115 Amorphous-anatase phase transition in single immobilized TiO<sub>2</sub> nanoparticles / O. Khatim, M. Amamra, K. Chhor et. al. // *Chemical Physics Letters*. – 2013. – V. 558. P. 53-56.
- 116 Energetics of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> // M.R. Ranade, A. Navrotsky, H.Z. Zhang et. al. // *PNAS Colloquim 99 suppl.* – 2002. V. 2. – P. 6476-6481.
- 117 Different reactivities of TiO<sub>2</sub> polymorphous: comparative DFT calculations of water and formic acid adsorption at anatase and brookite TiO<sub>2</sub> surfaces / W.-K. Li, X.-Q. Gong, G. Lu, and A. Selloni // *J. Phys. Chem. C Letters*. – 2008. V. 112. – P. 6594-6596.
- 118 Synergistic effect of single-electron-trapped oxygen vacancies and carbon species on the visible light photocatalytic activity of carbon-modified TiO<sub>2</sub> / X. Wang, X. Xue, X. Liu et. al. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2015. – V. 153. – P. 117-126.
- 119 Carbon wrapped and doped TiO<sub>2</sub> mesoporous nanostructure with efficient visible-light photocatalysis for NO-removal / D. He, Y. Li, I. Wang et. al. // *Appl. Surf. Scie.* – 2017. – V. 391. – P. 318-325.
- 120 An efficient and stable narrow bandgap carbon dot-brookite composite over other CD-TiO<sub>2</sub> polymorphs in rhodamine B degradation under LED light / E.O. Oseghe, T.A.M. Msagati, B.B. Mamba, A.E. Ofomaja // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – P. 14173-14181.
- 121 Sakthivel S. Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide / S. Sakthivel H. Kisch // *Angewandte Chem. Internat. Ed.* – 2003. – V. 42. – P. 4908-4911.
- 122 Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO<sub>2</sub>-coated activated carbon and kinetic study / Y. Li, X. Li, J. Li, J. Yin // *Water Research*. – 2006. – V. 40. – P. 1119-1126
- 123 On the analysis of diffuse reflectance measurements to estimate the optical properties of amorphous porous carbons and semiconductor/carbon catalysts / G.D. Gesesse, A.G.-Berenguer, M.-F. Barthe, C.O. Ania // *J. of Photochemistry & Photobiology A*. – 2020. – V. 398. – P. 112622.
- 124 Spectroscopic properties of nitrogen doped hydrogenated amorphous carbon films grown by radio frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition / Y. Hayashi, G. Yu, M.M. Rahman et. al. // *J.Appl.Phys.* – 2001. – V. 89. – P. 7924.

- 125 Carbon coated dioxide (CC-TiO<sub>2</sub>) as an efficient material for photocatalytic degradation / R. Kumar, R. Choudhary, S. Kolay et. al. // *Energy Adv.* – 2022. V. 1. – P. 926-934.
- 126 Woan H.J. Photocatalytic carbon-nanotube-TiO<sub>2</sub> composites / H.J. Woan, G. Pyrgiotakis, W. Sigmund // *Adv. Mater.* – 2009. – V. 21. – P. 2233-2239.
- 127 TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites for gas-phase photocatalytic degradation of volatile aromatic pollutant: is TiO<sub>2</sub>-graphene truly different from other TiO<sub>2</sub>-carbon composite materials / Y. Zhang, Z-R. Tang, X. Fu, Y.-J. Xu // *Nano.* – 2010. – V. 12. – P. 7303-7314.
- 128 A direct charger transfer from interface to surface for the highly efficient spatial separation of electrons and holes: the construction of Ti-C bonded interfaces in TiO<sub>2</sub>-C composite as a touchstone for photocatalytic water splitting / Y. Yang, P. Gao, Y. Wang et. al // *Nanoenergy.* – 2017. – V. 33. – P. 29-36.
- 129 Kamisaka H. Theoretical study of the structure and optical properties of carbon-doped rutile and anatase titanium oxide / H. Kamisaka, T. Adachi, K. Yamashita // *J. Chemical Physics.* – 2005. – V. 123. – P. 084704.
- 130 Density functional characterization of the visible-light absorption in substitutional C-anion- and C-cation-doped TiO<sub>2</sub> / K. Yang, Y. Dai, B. Huang and M.-H. Whangbo // *J. Phys. Chem. C.* – 1009. – V. 113. – P. 2624-2629.
- 131 Electronic, structural, and optical structure of mono-doped and Co-doped (210) TiO<sub>2</sub> brookite surfaces for application in dye-sensitized solar cells – A first principles study / R.S. Dima, L. Phuthu, N.E. Maluta et. al. // *Materials.* – 2021. – V. 14. – P. 3918.
- 132 Doping high-surface-area mesoporous TiO<sub>2</sub> microspheres with carbonate for visible light hydrogen production / B. Liu, L.-M. Liu, X.-F. Lang et. al. // *Energy Environ. Scie.* – 2017. – V. 7. – P. 2592-2597.
- 133 Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO<sub>2</sub> / W. Ren, Z. Ai, F. Jia et. al. // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2007. – V. 69. – P. 138-144.
- 134 Robertson J. Recombination and photoluminescence mechanism in hydrogenated amorphous carbon / J. Robertson // *Phys Rev. B.* – 1996. – V. 53. – P. 16302-16305.
- 135 Henley S.J. Room temperature photoluminescence from amorphous carbon / S.J. Henley, J.D. Carey and S.R.P. Silva // *Appl.Phys. Lett.* – 2004. – V. 85. – P. 6236-6238.
- 136 Musheghyan-Avetisyan A. Photoluminescence from carbon structures grown by inductively coupled plasma chemical vapor deposition / A. Musheghyan-Avetisyan, F. Guell, P.R. Martinez-Alanis // *J Vac. Sciences & Technology.* – 2020. – V. 38. – P. 023405.
- 137 Paolo A. Di. Brookite, the least known TiO<sub>2</sub> photocatalyst / A. Di Paolo, M. Bellardita and L. Palmisano // *Catalysts.* – 2013. V. 3. – P. 36-73.