

**Міністерство освіти і науки України
Державний заклад «Південноукраїнський національний
педагогічний університет імені К. Д. Ушинського»**

На правах рукопису

МІЗІЛЕВСЬКА МАРИНА ГРИГОРІВНА

УДК 537.214: 544.225.22:544.636/.638

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
НАНОДИСПЕРСНОГО КОМПОЗИТУ АНАТАЗ / БРУКІТ**

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

**Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук**

**Науковий керівник:
Тадеуш Ольга Харлампіївна
кандидат фізико-математичних наук,
доцент**

Ідентичність всіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ:

**Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 20.051.06
к. ф.-м. н., доцент**

Яблонь Л.С.

_____ **2016 р.**

Одеса – 2016

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	4
ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОДИСПЕРСНОГО ДІОКСИДУ ТИТАНУ. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	12
1.1 Будова та морфологія частинок діоксиду титану.....	12
1.2 Електроні та оптичні властивості діоксиду титану.....	18
1.3 Гідротермальний метод одержання нанодисперсного діоксиду титану.....	21
1.3.1 Отримання діоксиду титану з аморфного $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	22
1.3.2 Значення рН реакційного середовища.....	25
1.3.3 Вплив поверхнево активних речовин.....	27
1.3.4 Час та температура гідротермальної обробки.....	30
1.3.5 Інші фактори.....	32
1.4 Застосування діоксиду титану в якості фотокаталізатора.....	35
1.5 Літєві джерела струму на основі наноструктурованого діоксиду титану.....	39
1.5.1 Електродні матеріали на основі рутилу.....	40
1.5.2 Електродні матеріали на основі анатазу.....	46
1.5.3 Електродні матеріали на основі брукіту.....	51
Висновки до розділу 1.....	52
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	53
2.1 Особливості отримання нанодисперсного композиту анатаз / брукіт.....	53
2.2.1 Особливості гідролізу алкоксидів титану.....	53
2.1.2 Застосування гідротермальної обробки продуктів гідролізу прекурсорів в умовах кислого реакційного середовища.....	57

2.1.3 Застосування гідротермальної обробки продуктів гідролізу прекурсорів в умовах лужного реакційного середовища	58
2.2 Застосування методу рентгеноструктурного аналізу для дослідження нанодисперсного діоксиду титану.....	59
2.3 Дериватографічні дослідження нанодисперсного діоксиду титану.	61
2.4 Адсорбційна порометрія як метод вивчення морфологічних особливостей діоксиду титану.....	63
2.5 Особливості застосування методу оптичної спектроскопії для дослідження електронних властивостей діоксиду титану.....	65
2.6 Особливості дослідження фотокаталітичної активності у процесах деструкції органічних барвників за участю діоксиду титану.....	68
2.7 Методи дослідження електрохімічних властивостей діоксиду титану.....	70
Висновки до розділу 2.....	73
 РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРНІ ТА МОРФОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОДИСПЕРСНОГО КОМПОЗИТУ АНАТАЗ / БРУКІТ.....	
3.1 Структурні та морфологічні характеристики діоксиду титану, синтезованого методом гідролізу тетрабутоксиду титану в кислому середовищі.....	74
3.2 Вивчення електронних властивостей діоксиду титану систем А та В методом оптичної спектроскопії.....	82
3.3 Структурні, морфологічні та електронні характеристики діоксиду титану, отриманого методом гідролізу тетрабутоксиду титану в лужному середовищі.....	86
Висновки до розділу 3.....	92

РОЗДІЛ 4. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОДИСПЕРСНОГО КОМПОЗИТУ

АНАТАЗ / БРУКІТ.....	93
4.1 Катодні матеріали літєвих джерел струму на основі нанодисперсного композиту анатаз / брукіт.....	93
4.2 Дослідження катодних матеріалів на основі системи композиту анатаз / брукіт методом циклічної вольтамперометрії.....	101
4.3 Дослідження фотокаталітичної активності у процесах деструкції органічних барвників за участю композиту анатаз / брукіт.....	112
4.3.1 Параметри, які впливають на фотокаталітичну активність діоксиду титану.....	112
4.3.2. Фотокаталітичні дослідження синтезованих матеріалів....	119
Висновки до розділу 4.....	124
ВИСНОВКИ.....	125
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	127

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

БЕТ - теорія Брунауера-Еммета-Теллера

ДТА – диференціальний термічний аналіз

ЛДС - літійове джерело струму

МБ – метиленовий блакитний

ОКР - область когерентного розсіювання

ПАР –поверхнево-активна речовина

ПЕХ – питомі енергетичні характеристики

РФА - рентгенофазовий аналіз

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

ТГ – термогравіметрія

ТЕМ - трансмісійна електронна мікроскопія

УФ – ультрафіолетовий

ЦВА – циклічна вольтамперометрія

ВСТУП

Актуальність теми. Прогрес у багатьох галузях науки та техніки сьогодні пов'язаний із застосуванням нових поліфункціональних матеріалів. При цьому на передній план виступає проблематика отримання та модифікації властивостей ультрадисперсних систем, що зумовлюється впливом розмірних ефектів, а значить структурно-морфологічних особливостей на їх електричні, магнітні та оптичні властивості. Для ультрадисперсних матеріалів визначальною стає роль поверхні та приповерхневих областей, структурні зміни в яких впливатимуть як на ґраткову, так і на електронну підсистему. Таким чином, розробка нових та вдосконалення існуючих методів отримання та постобробки ультрадисперсних матеріалів стає принципово важливою для отримання матеріалів з набором наперед визначених властивостей.

Однією з галузей прикладного матеріалознавства, де найбільш чітко спостерігаються перспективи, зумовлені застосуванням наноструктурованих функціональних матеріалів, є сфера розробки електрохімічних пристроїв генерації та накопичення енергії, принцип дії яких ґрунтується на явищі інтеркаляції – топохімічного оборотного впровадження іонів лужних металів в канално-шаруваті структури. Особливе місце займає вивчення кінетики та термодинаміки інтеркаляції іонів літію. При цьому матеріал повинен задовольняти ряд вимог, зокрема, володіти анізотропним характером міжатомних зв'язків або чітко вираженою каналною структурою (дозволяє очікувати порівняно високих коефіцієнтів дифузії іонів літію), здатністю до до-норно-акцепторного обміну зарядами з впровадженими іонами, хімічною і термодинамічною стабільністю в процесі топотактичного інтеркалювання. Окрім того, ефективні електродні матеріали повинні володіти електронною складовою провідності, бути сумісними та інертними відносно електроліту певного складу, володіти заданим стабільним електродним потенціалом та монотонною розрядною характеристикою в широкому діапазоні ступеня впровадження, відповідати екологічним та економічним вимогам.

Перевагами застосування наноструктурованих електродних матеріалів в технології літєвих джерел струму (ЛДС) є: можливість релаксації напруг, що виникають в процесах інтеркаляції / деінтеркаляції літію; протікання нових процесів / реакцій, неможливих для об'ємного матеріалу, що, як правило, сприяє оборотності процесів впровадження / екстракції Li^+ ; збільшення площі контакту електрод / електроліт, що приводить до збільшення швидкостей заряд / розряду та втрати ємності при зберіганні; короткі дифузійні відстані для транспорту електронів, що дозволяє використовувати матеріали з низькою електронною провідністю.

Більшості з цих вимог відповідає діоксид титану, який, незважаючи на активне вивчення впродовж останніх десятиліть, знаходить нові застосування в якості функціонального матеріалу. Найкраще вивченими на сьогодні є анатаз та рутил – широко розповсюджені поліморфні модифікації діоксиду титану. Проте в літературі практично відсутні цілісні дослідження впливу умов отримання на структурні і морфологічні характеристики, а також особливості електрохімічної поведінки метастабільного поліморфа TiO_2 – брукіту. Важливим є розгляд електрохімічних та фотокаталітичних властивостей композитів на основі брукіту та інших поліморфних модифікацій TiO_2 . Таким чином, необхідним та **актуальним** стає встановлення загальних закономірностей впливу умов синтезу на структурні, морфологічні і фотокаталітичні властивості нанодисперсних комопозитів анатаз / брукіт та апробація цих матеріалів в якості основи електродної композиції ЛДС, що і складає предмет даної дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, темами. Дисертація виконана в рамках досліджень, пов'язаних з науковою тематикою програми досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій», а також в рамках діяльності НОЦ «Наноматеріали в пристроях генерації та накопичення енергії» проекту фонду CRDF Global (UKX2-9200-IF-08).

Об’єкт дослідження – фазоутворення нанокompозитів на основі поліморфних модифікацій нанодисперсного діоксиду титану з можливістю контролю їх структурних та морфологічних характеристик, стану поверхні та встановлення електрохімічних та фотокаталітичних властивостей отриманих матеріалів.

Предмет дослідження – взаємозв’язок між умовами синтезу та структурними, морфологічними, фотокаталітичними та електрохімічними характеристиками нанокompозитів анатаз / брукіт.

Мета роботи – встановлення загальних закономірностей залежності фазового складу, морфології, фотокаталітичних та електрохімічних властивостей нанодисперсного композиту анатаз / брукіт від умов синтезу.

Завдання роботи:

- дослідити нуклеацію брукіту та анатазу при гідротермальному синтезі, проаналізувати вплив процесів комплексоутворення та оляційно-оксоляційної взаємодії між гідрокомплексами на фізико-хімічні характеристики діоксиду титану;
- оптимізувати технологічні умови отримання нанодисперсного композиту анатаз / брукіт методом гідротермальної обробки;
- синтезувати нанодисперсний діоксид титану гідротермальним методом з можливістю контролю фазового складу і розміру частинок та дослідження умов синтезу на кристалічну та електронну структури отриманих матеріалів;
- дослідити механізм розряду ЛДС з катодом на основі синтезованого матеріалу та встановити кінетичні характеристики процесу інтеркаляції іонів літію в катодний матеріал на основі отриманого нанокompозиту;
- дослідити фотокаталітичні властивості отриманого нанокompозиту анатаз / брукіт у процесах деструкції органічних барвників.

Методи дослідження. У роботі використано комплекс методів, який включає Х-променевий аналіз, оптичну спектроскопію у видимому та

ультрафіолетовому діапазонах, трансмісійну електронну мікроскопію, адсорбційну порометрію, хронопотенціометрію, дериватографічний аналіз, гальваностатичні експерименти, циклічну вольтамперометрію.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Розроблено методику отримання термодинамічно стабільного нанодисперсного композиту анатаз / брукіт з середнім розміром кристалітів 4-10 нм методом гідролізу тетрабутоксиду титану з подальшою гідротермальною обробкою.

2. Проаналізовано вплив фазово-морфологічних характеристик і особливостей електронної структури компонент ультрадисперсного нанокompозиту анатаз / брукіт, отриманого гідротермальним методом, на його фотокаталітичну активність.

3. Встановлено та інтерпретовано умови отримання (склад, температура реакційного середовища) монофазного брукіту при застосуванні гідротермальної обробки.

4. Встановлено, що для нанокompозиту анатаз / брукіт, отриманого гідротермальним методом, спостерігається систематична тенденція до зменшення ширини забороненої зони матеріалу композиту з 3,40 до 3,03 еВ з ростом температури відпалу матеріалу за умови наявності непрямих оптичних переходів для фази брукіту.

5. Вперше апробовано нанокompозит анатаз / брукіт в якості основи катодної композиції ЛДС та досліджено механізм інтеркаляції іонів літію в катодний матеріал на основі отриманого нанокompозиту.

6. Вперше застосовано терморозширений графіт в якості підкладки для нанесення катодної суміші при конструюванні ЛДС та показано переваги роботи ЛДС з катодом такого типу конструювання.

Практична цінність результатів. Розкриття взаємозв'язку між умовами синтезу та структурними і морфологічними характеристиками нанодисперсного діоксиду титану відкриває шляхи отримання функціональних матеріалів з наперед заданими, оптимізованими для застосування в певній галузі

параметрами. Встановлення впливу структури та морфології нанокompозитів на основі нанодисперсних анатазу та брукіту на кінетику розряду ЛДС з катодами на основі цього матеріалу та фотодеструкцію органічного барвника дозволяє розробити нові типи електрохімічних джерел струму з покращеними енергоємнісними характеристиками та отримати новий ефективний фотокаталізатор.

Особистий внесок здобувача: постановка наукових задач, вибір способів їх вирішення та планування методів дослідження [2, 4, 5, 6, 7, 9]; отримання нанодисперсного композиту анатаз / брукіт [1, 2, 6, 7, 8]; експериментальне дослідження процесів комплексоутворення та оляційно-оксоляційної взаємодії гідрокомплексів під час синтезу нанодисперсного композиту анатаз / брукіт [1, 6]; дослідження впливу умов синтезу на фазовий склад та морфологічні властивості нанодисперсного композиту анатаз / брукіт [1, 2, 4, 6, 8, 9]; проведення експериментальних досліджень фотокаталітичних та оптичних властивостей композиту анатаз / брукіт [5, 7], апробація синтезованого композиту анатаз / брукіт в якості катодного матеріалу ЛДС та дослідження електрохімічних властивостей синтезованих матеріалів [3].

Апробація результатів дисертації. Результати роботи обговорювались на Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання 2015» (Київ, Україна, 2015), XV International Conference «Physics and Technology of Thin Metal Films and Nanosystems» (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2015), Ukrainian–German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnolog (Kyiv, Ukraine, 2015), Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання 2016» (Київ, Україна, 2016).

Публікації. Матеріали дисертаційної роботи викладені у 9 публікаціях, у тому числі в 5 статтях у фахових журналах, зокрема 4 із них опубліковано у фахових журналах, які внесено до реєстру міжнародних наукометричних баз [1-4], матеріалах 4 міжнародних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Робота складається із вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Робота викладена на 148 сторінках, містить 68 рисунків та 5 таблиць. Бібліографічний список містить 198 літературних джерел.

РОЗДІЛ 1

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОДИСПЕРСНОГО ДІОКСИДУ ТИТАНУ. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Будова та морфологія частинок діоксиду титану

Діоксид титану існує у вигляді декількох кристалічних модифікацій. Найбільш стабільні та відомі поліморфні модифікації TiO_2 : рутил, анатаз та брукіт, які відрізняються сингонією та параметрами елементарної комірки (табл. 1.1) [1, 2]. Також зустрічається моноклінний діоксид титану $\text{TiO}_2(\text{B})$, який представляє собою продукт вивітрювання солей, що містять титан. Пізніше було отримано ще дві менш поширені кристалічні модифікації високого тиску (вище 7,8 кбар при 475°C на рутил та 9,5 кбар при 484°C на анатаз) – $\text{TiO}_2(\text{II})$ зі структурою PbO_2 [3] і $\text{TiO}_2(\text{H})$ зі структурою голандиту [4].

Таблиця 1.1

Характеристики кристалічної ґратки нанодисперсного діоксиду титану [1, 2]

Структура/Параметр		Рутил	Анатаз	Брукіт
Параметри елементарної ґратки, Å	a	4,584	3,785	5,436
	b	–	-	9,166
	c	2,953	9,515	5,135
Число формульних одиниць в ґратці		2	2	4
Кристалічна структура		Тетрагональна	Тетрагональна	Ромбічна
Густина, г/см ³		4,13	3,79	3,99
Довжина зв'язку Ti – O, Å		1,949 (4) 1,980 (2)	1,937 (4) 1,965 (2)	1,87-2,04
Кут зв'язку O – Ti – O		81,2° 90,0°	77,7° 92,6°	77,0° – 105°
Група симетрії		<i>P4/mnm</i>	<i>I4/amd</i>	<i>Pabc</i>

В кристалічній ґратці TiO_2 атоми титану октаедрично оточені атомами кисню, формуючи октаедри $[\text{TiO}_6]$, які являються основною структурною одиницею для усіх модифікацій TiO_2 . Відмінне взаємне розташування октаедрів $[\text{TiO}_6]$ призводить до різних типів кристалічної структури TiO_2 , що мають різну стійкість (рис. 1.1).

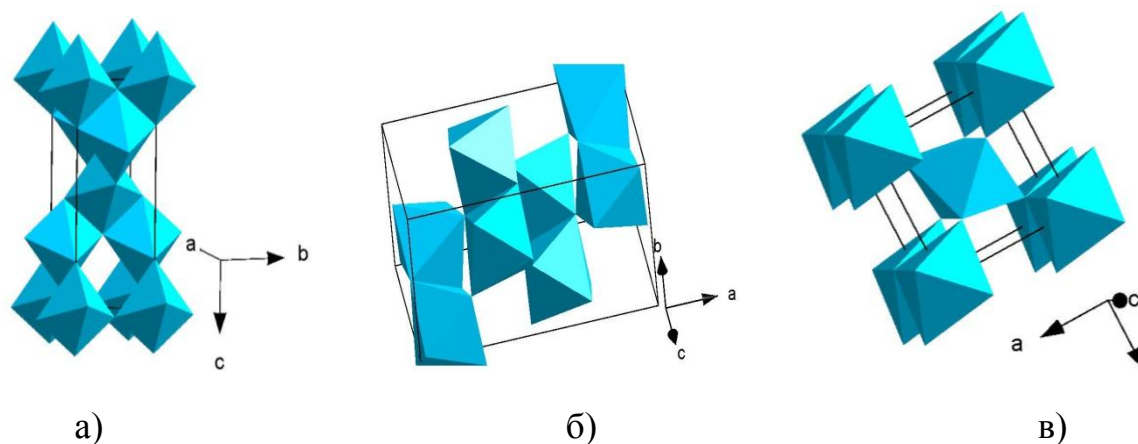


Рис. 1.1. Координаційні октаедри $[\text{TiO}_6]$ в структурі анатазу (а), брукіту (б) та рутилу (в).

Кристалічні ґратки TiO_2 займають проміжне положення між координаційними та молекулярними. Їх можна розглядати як координаційні ґратки, в яких координаційне число титану по відношенню до кисню дорівнює шести [5]. Але у трьох основних модифікаціях два з шести атомів кисню, які оточують титан, розташовані від атома титану далі чотирьох інших. У ґратці анатазу лінії зв'язку направлені вздовж с-вісей, у ґратці рутилу – перпендикулярно до них, а в ґратці брукіту лише для найвіддаленіших від титану двох атомів кисню відстань до атому Ti однакова [6]. В результаті зміщення атомів при утворенні зв'язків метал-метал у TiO_2 спостерігається відхилення від стехіометрії. Область гомогенності фази TiO_x знаходиться між значеннями $1,98 < x < 2$. Загальна формула стійких оксидів титану $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n = 4-10$) [7].

Поліморфні модифікації TiO_2 відрізняються взаємним розміщенням та типом спотворення кисневих октаедрів. Характер деформації кисневих координаційних октаедрів в анатазі і рутилі однаковий: присутні два довгі

зв'язки Ti – O, внаслідок чого октаедр витягнутий уздовж кристалографічної осі [001] в анатазі та осей [110], [-100] у рутилі (рис. 1.2).

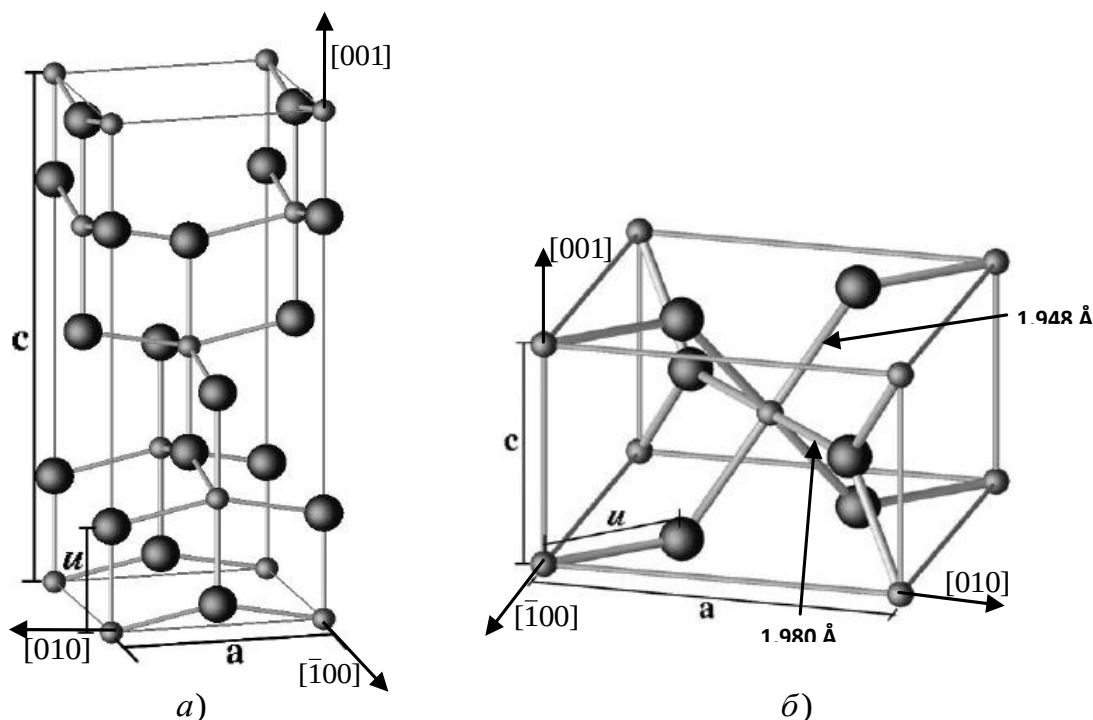


Рис. 1.2. Елементарні ґратки анатазу (а) та рутилу (б).

У структурі рутилу кожен октаедр з'єднаний з 10 сусідніми двома ребрами і з іншими вісьмома – вершинами; октаедри з спільними ребрами вирівняні вздовж кристалографічного напрямку [001] (рис. 1.3, а).

Кристалічна ґратка анатазу також побудована з кисневих октаедрів з атомами титану в центрі октаедрів, як і у випадку рутилу. Октаедри анатазу відрізняються від рутилових тільки відстанню між атомами титану і кисню, що лежать в одній площині. Атоми кисню в решітці анатазу утворюють щільну

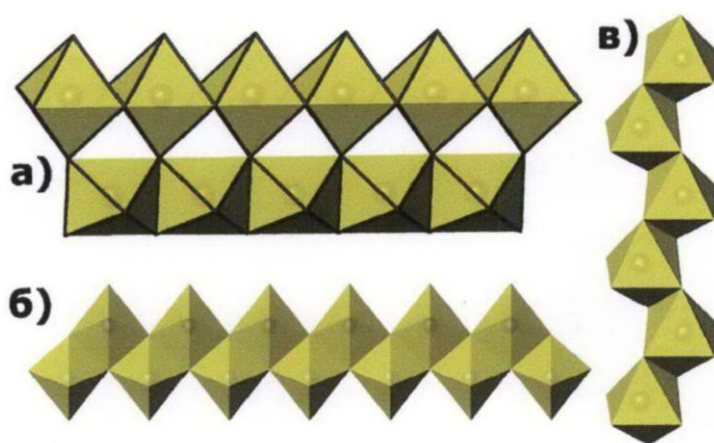


Рис. 1.3. Способи об'єднання октаедрів TiO₆ в структурах різних модифікацій TiO₂: а) рутил; б) анатаз; в) брукіт.

кубічну упаковку. Зигзагоподібні ланцюжки з заселених $[\text{TiO}_6]$ октаедрів в структурі анатазу чергуються з незаселеними. Кожен октаедр має 4 спільних ребра з іншими; октаедри з спільними ребрами, вирівняні вздовж кристалографічних напрямків $[100]$ і $[010]$, утворюючи ламаний подвійний ланцюг, перпендикулярний до осі $[001]$ (рис. 1.3, б). Просторове розміщення октаедрів $[\text{TiO}_6]$ зумовлює формування каналної структури, причому для рутилу характерною є система взаємно паралельних каналів, орієнтованих паралельно до кристалографічного напрямку $[001]$; в поперечному перерізі канали формують квадрат із стороною $3,35 \text{ \AA}$. Для анатазу характерна система каналів, розташованих паралельно до кристалографічного напрямку $[001]$. В результаті зміщення атомів при утворенні зв'язків метал-метал у TiO_2 спостерігається відхилення від стехіометрії. Область гомогенності фази TiO_z знаходиться в межах $1,98 < z < 2,03$.

Атоми кисню у структурі брукіту утворюють спотворену чотиришарову (топазову) щільну упаковку, шари паралельні $\{100\}$. Атоми титану знаходяться в октаедричних порожнечах. Кожен октаедр $[\text{TiO}_6]$ має спільні ребра з двома сусідніми. Ці загальні ребра трохи вкорочені в порівнянні з іншими ребрами. Атоми титану дещо зміщені від центру октаедрів (на $0,2 - 0,1 \text{ \AA}$). Два октаедра з кожної групи трьох октаедрів, пов'язаних спільними ребрами, складають в напрямку осі c зигзагоподібні ланцюги, які пов'язані потрійними октаедрами, і подвійні сітки, паралельні $\{100\}$ (рис. 1.3, в).

У ряду поліморфних модифікацій TiO_2 рутил – брукіт – анатаз кількість спільних ребер між октаедрами $[\text{TiO}_6]$ збільшується, що обумовлює зменшення питомої густини та об'єму октаедрів $[\text{TiO}_6]$, а також середньої довжини зв'язку $\text{Ti}-\text{O}$, яка при температурі 25°C для рутилу становить $1,959 \text{ \AA}$, брукіту – $1,951 \text{ \AA}$, анатазу – $1,949 \text{ \AA}$. Вказана величина для брукіту визначена як усереднена відстань аніон кисню – геометричний центр октаедру $[\text{TiO}_6]$.

Різниця в кристалічній ґратці TiO_2 викликають різницю в густині маси та

електронній структурі діоксиду титану. В роботі [8] були здійснені теоретичні розрахунки для кластерів складу Ti_nO_{2n} (де $n = 1-15$) в комбінації зі змодельованим відпалом, методом Монте-Карло, а також методами генетичних алгоритмів і вияснили, що розрахункові глобальні мінімуми складались з компактних структур з атомами титану, що швидко досягають високої координації по мірі збільшення n . При $n > 11$ частинки маєть центральний октаедр, оточений оболонкою з поверхонь тетраедрів, тригональних біпірамід та квадратних пірамід. Авторами [9] було виявлено, що метастабільність анатазу, яку можна представити як функцію тиску, залежить від розміру: кристаліти меншого розміру зберігають структуру при більш високих тисках.

Було встановлено три розмірні режими для фазових переходів анатазу при кімнатній температурі, індукованих тиском:

- 1) анатаз-аморфний режим переходу при самих малих розмірах кристалітів (< 10 нм);
- 2) режим переходу анатаз - бадеїліт подібна структура при середніх розмірах кристалітів (12-50 нм);
- 3) режим переходу анатаз – TiO_2 -II (структура подібна до $\alpha-PbO_2$) для великих розмірів нанокристалів (> 50 нм), що доходять до макроскопічних монокристалів.

У серії теоретичних дослідів по фазовій стабільності наночастинок TiO_2 у різному середовищі за допомогою термодинамічної моделі [10-12] було виявлено, що пасивація поверхні здійснювала важливий вплив на морфологію та фазову стабільність нанокристалів. Результати досліджень показали, що гідратована поверхня індукувала значні зміни у формі нанокристалів рутилу, чого не простежувалось в анатазі, і що розмір нанокристалів, за якого можна очікувати фазовий перехід, різко збільшувався, коли поверхня атомів титану була недокоординована кінцевими атомами водню. Для сферичних частинок значення точки переходу становило близько 2,6 нм. Для чистої та гранованої поверхонь при низьких

температурах (фазовий перехід зафіксований при середньому діаметрі наночастинок близько 9,3 – 9,4 нм для нанокристалів анатазу) перехід по розміру трохи знизився до 8,9 нм, коли поверхня місткового кисню була обмежена атомами водню, і розмір значно збільшився до 23,1 нм, коли обидва мостікових кисні і недокоординовані атоми титану тришарової поверхні були обмежені атомами водню. У своєму дослідженні наночастинок TiO_2 у вакуумі і у водних середовищах, автори виявили, що розмір часток при фазовому переході в воді (15,1 нм) був більшим, ніж у вакуумі (9,6 нм) [11].

При прогнозуванні ентальпії переходу нанокристалів анатазу і рутилу автори виявили, що термохімічні результати можуть відрізнятися для різного гранованих і сферичних наночастинок, і перебувати в залежності від форми, розміру і ступеня пасивації поверхні [10]. Дослідження анатазу, рутилу і поліморфних форм діоксиду титану з повними пасивуючими моношарами адсорбатів шляхом зміни співвідношення водню до кисню до нейтрального, з молекулами води на поверхні, показали, що покриття водою призводить до найбільш низьких значень поверхневої вільної енергії. Теж саме відбувається при гідратації з більш високою часткою атомів водню на поверхні і у анатаза, і у рутила, і навпаки, поверхня зазвичай має більш високу вільну енергію, коли адсорбовано рівну частину водню і кисню на поверхні або в разі О-кінцевих [12]. Авторами було показано, що в залежності від різного значення рН середовища (від кислого до основного), розмірний фазовий перехід наночастинок TiO_2 варіювався від 6,9 до 22,7 нм і супроводжувався змінами форми частинок.

В роботі [17] було виявлено, що щільність поверхневих станів на наночастинок TiO_2 , ймовірно, залежить від деталей методів синтезу. Встановлено, що наночастинок діоксиду титану, отримані з основних золів, мають більше поверхневих станів, ніж наночастинок, отримані з кислих золів. Цей висновок було зроблено на основі даних спектроскопії поверхневого фотоерс.

1.2. Електроні та оптичні властивості діоксиду титану

Тип хімічного зв'язку $Ti-O$ в діоксиді титану визначається трьома факторами: внеском іонної складової, зумовленої переносом електронів від атомів титану до кисню, ковалентною складовою, зумовленою сильною взаємодією p -станів кисню та d -станів титану, а також взаємодією $Ti-Ti$ для випадку кисневої вакансії у структурі кристалу. Ці вакансії можуть формуватися при зменшених тисках чи підвищених температурах.

Діоксид титану є широкозонним напівпровідником, ширина забороненої зони якого становить 3 еВ для рутилу, 3,2 еВ для анатазу та 3,4 еВ для брукіту [14, 15]. За абсолютною шкалою положення зони провідності для анатазу становить -4,4 еВ [16]. Дефекти кисневої підгратки викликають виникнення провідності n -типу пропорційно до величини втрат кисню. Як наслідок, провідність при зміні концентрації вакансій може змінюватися на декілька порядків. Зокрема, провідність пористого анатазу при кімнатній температурі та нормальному атмосферному тиску зростає з $5 \cdot 10^{-9}$ до $1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при парціальному тиску кисню 0,02 Па та температурі 400°C [17]. Кисневі вакансії ініціюють утворення Ti^{3+} -станів та сприяють електронній провідності, формуючи як «мілкі» (0–200 меВ), так і «глибокі» (600–750 меВ) донорні рівні [18]. Для анатазу енергія активації носіїв становить близько 4 меВ. Окрім аніонних вакансій, ймовірним типом дефектів є міжвузельні іони титану, проте, при наявності відновлюючих факторів чи після низькотемпературного відпалу у вакуумі при температурах нижче 870 К кисневі вакансії домінують [1]. При підвищенні температури відпалу у вакуумі вище 800°C переважатимуть вкорінені іони титану [19]. При парціальному тиску кисню близькому до атмосферного, кисневі вакансії є домінуючим типом дефектів, ентальпія їх утворення становить 105 ккал/моль, енергія активації – 4,55 еВ, в той час як для вкорінених іонів титану ці характеристики становлять 210 ккал/моль та 9,11–9,24 еВ, відповідно [20]. Енергія активації процесу становить 60 ккал/моль, або

2,6 eV/вакансію. При концентрації кисневих вакансій рівній 1 % від вмісту кисню ($5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), результуюча провідність становить $5 \cdot 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Електронна структура об'ємного та нанокристалічного TiO_2 , як і фізико-хімічні властивості, суттєво різняться [21]. У нанокристалічному анатазі виявлені мілкі донорні рівні та висока рухливість електронів. Рухливість носіїв заряду в рутилі є низькою, механізм переносу заряду остаточно не пояснено. Авторами [22] запропоновано стрибковий поляронний механізм провідності. В рутилі зменшення рухливості при збільшенні температури пояснюється розсіюванням носіїв на фононах, проте рухливість може зменшуватися, якщо дифузія малих поляронів відбуватиметься шляхом тунелювання. Для рутилу характерні високе значення діелектричної проникності, сильна електрон-фононна взаємодія, велика імовірність поляронного механізму переносу [23]. Висока концентрація донорів веде до формування домішкових рівнів в забороненій зоні як анатазу, так і рутилу [24]. Ріст концентрації точкових дефектів до критичної межі викликає перехід до металічного типу провідності, яка спостерігається в легованих та окислених плівках анатазу, проте для плівок рутилу, окислених за тих же умов, зміни типу провідності не зафіксовані [25].

В об'ємі напівпровідникового кристалу меншого, або співрозмірного за розміром області делокалізації екситона, виникає просторове обмеження фотогенерованого заряду. При “слабкому” обмеженні електронна структура наночастинки в цілому залишається такою ж як у об'ємного TiO_2 , а зміни, викликані просторовим обмеженням екситона, розглядаються лише як збурення. В режимі “сильного” квантового обмеження відбувається перебудова електронної системи наночастинки, при якій енергетичні зони перетворюються в набір дискретних електронних рівнів і спостерігається різке зростання енергії екситонного збудження. Наслідком такої зміни є залежність положення, структури і інтенсивності смуги поглинання, динаміки релаксації “гарячих” носіїв заряду, а також характеристик екситонної люмінісценції від розміру кристалів [25].

Зі зменшенням розміру наночастинок TiO_2 збільшується ширина забороненої зони, що проявляється у вигляді гіпсохромного зсуву довгохвильового краю фундаментальної смуги поглинання, а також максимумів смуг люмінісценції.

Фотон на мережі з системою створює пари електрон-дірка. Крім того поляризаційні хмари, екситони і вищі резонанси отримуються внаслідок сильної взаємодії електрона і дірки [26]. Слід також розуміти, що існуючі властивості можуть бути змодельовані тільки з двох станів частинок, а не з одного ефективного стану частинки. Електронні переходи між зонами є результатом механізму поглинання світла в чистих напівпровідниках, які дуже малі в непрямих напівпровідниках, таких як TiO_2 [27]. Симетрія кристала TiO_2 забороняє прямий електронний перехід між центрами зон. Підвищення поглинання спостерігається у великих поверхневих атомів, таких як субмікронні кристали TiO_2 , пористі і мікрокристалічні напівпровідники. Через зниження розмірності ($3\text{D} \rightarrow 2\text{D}$ перехід), ширина забороненої зони об'ємного TiO_2 менша, ніж ширина забороненої зони TiO_2 [28].

Отримати бажану оптичну якість TiO_2 досить важко, В експерименті, проведеному [29] аморфні плівки титану, що мають високий показник (до 2,65) з оптичною шириною забороненої зони 3 еВ отримують атомно-шаровим осадженням TiO_2 . У цьому експерименті оптичні властивості визначали шляхом зміни температури від 100 до 300°C [29]. Розмір часток також впливає на оптичні властивості матеріалу. Енергетичні зони розділені на окремі квантованні енергетичні рівні, в результаті діаметр кристаліту наближається до діаметру екситонів Бора. Цей ефект є відносно невеликим, оскільки тільки мікроскопічні частинки можуть набувати підвищену ширину забороненої зони [30].

Розщеплення енергетичних зон на окремі квантованні енергетичні рівні відбувається коли діаметр кристалітів наближається до діаметра екситонів Бора. Це так званий квантово-розмірний ефект. Квантування розміру

приводить до синього зсуву в спектрі поглинання через підвищення ширини забороненої зони, нелінійно-оптичних властивостей і особливостей світла. Ультратонкі і дрібні частинки TiO_2 мають порівняно невелике синє зміщення в ширині забороненої зони. Частинки проявили супутнє синє зміщення у спектрі поглинання зі зменшенням розміру частинок. Розмірне квантування викликає зміщення краю поглинання у бік більш високих енергій. Розмір залежить від зсуву в ширині забороненої зони, який може дорівнювати 0,1 eV – 0,2 eV. В іншому експерименті було відзначено, що квантовий ефект утримання не відповідає за невеликий синій зсув, який насправді є наслідком прямих електронних переходів для мікроскопічних часток [31].

1.3. Гідротермальний метод одержання нанодисперсного діоксиду титану

Гідротермальний синтез являє собою окремий випадок сольво-термального синтезу, базований на отриманні сполук і матеріалів з використанням фізико-хімічних процесів в закритих системах, які протікають у водних розчинах при температурах вищих 100°C і тисках більших 0,1 МПа. Метод базується на здатності води розчиняти при високих температурах ($100\text{-}500^\circ\text{C}$) і тисках (0,1-100 МПа) речовини, слабо або нерозчинні при нормальних умовах – оксиди, силікати, сульфіді. Основними параметрами гідротермального синтезу, що визначатимуть як кінетику процесу, так і властивості утворених продуктів, можна вважати значення рН середовища, тривалість і температуру синтезу та величу тиску в системі [32].

Синтез типово проводиться в автоклавах при контролі температури і насичених парів тиску [33-35]. Використовуючи гідротермальний метод синтезу можна отримати різні модифікації TiO_2 в залежності від природи використаної прекурсорів та рН розчину.

Традиційна схема процесу гідротермального синтезу полягає в нагріванні суміші вихідних компонентів (наприклад, співосадження суміші

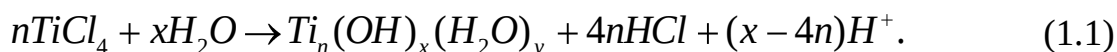
гідроксидів металів) при заданих температурі і тиску. Компоненти, які перейшли в розчин реагують між собою з утворенням нової сполуки, що, як правило, термодинамічно більш стабільна порівняно з вихідними прекурсорами: $A + B \rightarrow C$. Водночас в гідротермальних умовах можуть формуватися метастабільні продукти (М), стійкість яких в даних умовах менша у порівнянні зі стійкістю стабільної фази С. Взаємодія вихідних компонентів в цьому випадку протікає за схемою: $M \leftarrow A + B \rightarrow C$. Зміна температури, тиску, рН середовища або варіювання розчинника дозволяє в ряді випадків ефективно управляти параметрами взаємодії та одержувати в якості кінцевих продуктів або стабільні, або метастабільні фази, що є ключовою перевагою гідротермального методу.

1.3.1. Отримання діоксиду титану з аморфного $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

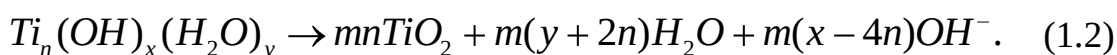
Зазвичай низькотемпературні методи синтезу призводять до отримання аморфного TiO_2 або кристалізації фази анатазу. Зокрема, гідроліз тетрабутоксиду титану в суміші H_2O - EtOH - HCl при високому вмісті прекурсорі призводить до формування аморфного гелю, а при низькому – до гелю з переважаючим вмістом анатазу [36]. Термообробка аморфних гідрогелів в температурному діапазоні $350\text{-}500^\circ\text{C}$ призводить до кристалізації анатазу [37, 38]. Прожарювання при температурах $500\text{-}1100^\circ\text{C}$ веде до отримання суміші анатазу і рутилу або монофазного рутилу [37, 39].

У порівнянні з рутилом і анатазом, які є основними поліморфними модифікаціями TiO_2 , синтезу брукіту в гідротермальних умовах присвячене обмежене число робіт [40-42], водночас, домішка фази брукіту часто спостерігається при гідротермальному отриманні анатазу [43]. В роботі [41] брукіт було синтезовано в гідротермальних умовах двома методами. У першому випадку в якості прекурсорі використовувався розчин сульфату титанілу, в другому - хлориду титанілу. До водних розчинів TiOSO_4 і TiOCl_2 по краплях додавали розчин NaOH у співвідношенні 1 : 5 до досягнення $\text{pH} = 8$.

У першому випадку утворювався осад $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, який потім промивався і піддавався гідротермальній обробці. У другому випадку проводили гідротермальну обробку отриманого колоїдного розчину при температурах 200, 250 і 300°C впродовж 24 годин. Рентгенофазовий аналіз продуктів синтезу виявив, що у випадку застосуванні TiOSO_4 при температурі 200°C не відбувається формування кристалічної фази, проте збільшення температури гідротермальної обробки до 250°C веде до формування добре за кристалізованого брукіту з розміром кристалітів > 150 нм та > 350 нм для температур синтезу 200°C і 300°C, відповідно. При гідротермальній обробці гелю, отриманого осадженням з розчинів TiOCl_2 , закристалізований брукіт утворювався вже при 200°C. При збільшенні температури і часу синтезу спостерігається збільшення розмірів кристалітів брукіту. Ймовірно, на першому етапі структуроутворення відбувається гідроліз титанілу з утворенням гідратованого $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ з багатоядерними включеннями:



Наступник кроком стає дегідратація $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ з утворенням кристалітів брукіту:



Складнішими є процеси кристалізації діоксиду титану з аморфного $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, отриманого гідролізом алкоксидів або осадженням з розчинів солей титану. Незважаючи на значну кількість робіт з цієї тематики, на сьогодні немає загальноприйнятої точки зору, стосовно механізмів зародкоутворення TiO_2 за таких умов з поясненням формування різних кристалічних модифікацій (анатаз, рутил, брукіт) та кардинально відмінні морфологічні варіації частинок. Домінуючими в даному випадку можна вважати дві моделі – топотактичної кристалізації аморфного гелю з структурою близькою до анатазу та брукіту [41, 43] та формування кристалічного TiO_2 в рамках механізму «розчинення-кристалізація» з перенесенням речовини через рідку фазу [44]. Основними параметрами, що

визначають перебіг кристалізації аморфного $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ і властивості кінцевого продукту, виступають характеристики реакційного середовища (величина рН, наявність домішок), температура і тривалість обробки [45].

Спостерігається залежність параметрів фази анатазу, кристалізованої з аморфного $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ від умов гідролізу та поліконденсації у водних розчинах. Зокрема, авторами [43] для випадку синтезу ультрадисперсного анатазу з аморфного діоксиду титану на основі даних раман-спектроскопії зроблено висновок про формування фази анатазу як результат структурна реорганізації октаедрів $[\text{TiO}_6]$ аморфної фази гідротермальних умовах причому висувається припущення про каталітичний вплив H_2O .

Перебіг кристалізації і фазових переходів аморфного $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в гідротермальних умовах, отриманого гідролізом TiCl_4 при рН = 0,5-3,0 [46]. В усіх випадках в результаті синтезу в основному утворювався анатаз. Водночас, було відзначено, що важливим фактором, впливу на перехід анатаз $\rightarrow$ рутил, є присутність брукіту, яка прискорює фазовий перехід. Іншим віажливим фактором можна вважати розмір частинок анатазу – з його зменшенням дефектність кристалічної структури, тобто потенційне число центрів кристалізації рутилу, зростає. Таким чином, анатаз отриманий в гідротермальних умовах при значній тривалості процесу менш схильний до перетворення в рутил.

Ріст частинок анатазу в гідротермальних умовах можна розділити на дві стадії:

- 1) швидке збільшення розмірів за твердофазно-епітаксійним механізмом;
- 2) повільний ріст обумовлений рекристалізацією [47].

Подібний результат отримано авторами [48] при гідротермальному синтезі гелів $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ з структурою анатазу за умови застосування гідролізу тетраізопропілату титану.

1.3.2. Значення рН реакційного середовища

У більшості випадків як початковий етап гідротермального синтезу TiO_2 застосовується золь-гель підхід [46, 49]. Зокрема, автори [49] золь-гель методом отримували аморфний $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, з наступною кристалізацією в гідротермальних умовах. Варіюючи умови обробки, було отримано різні поліморфні модифікації TiO_2 чи їх суміші. Так, при проведенні обробки в нейтральному, слабкокислому та слабколужному середовищах утворюється анатаз, тоді як у кислому середовищі утворювався рутил. Формування рутилу в кислому середовищі також спостерігалось в роботі [49]. В кислому і нейтральному середовищах типово утворюються продукти, що містять в якості вторинної фази брукіт, який легко переходить в рутил при відпалі. При високому рН утворюється анатаз з високою стабільністю під час відпалу [50]. Висновки щодо впливу величини рН середовища на фазовий склад матеріалу знайшли підтвердження в роботі [51]. Автори здійснювали синтез діоксиду титану методом гідротермальної обробки розчину пероксокомплексу титанової кислоти з щавлевою кислотою, варіюючи значення рН в межах від 2 до 10 (табл. 1.2).

Таблиця 1.2

Хімічні та фізичні властивості синтезованих зразків TiO_2 [51].

рН	Фазовий вміст			Розмір кристалітів			Ширина забороненої зони	$S_{\text{пит}}$
	анатаз	брукіт	рутил	анатаз	брукіт	рутил		
2	97	0	3	12	-	-	3,10	62,3
4	100	0	0	11	-	-	-	
6	6	0	94	-	-	20	3,00	35,8
8	69	31	0	9	25	-	-	
10	73	27	0	9	25	-	2,85	50,3
1	0	0	100	-	-	33	3,00	30,7

Вплив температури та рН реакційного середовища на фазовий склад і розмір кристалітів розглядався і в роботі [50], при синтезі TiO_2 з золю, отриманого гідролізом TiOCl_2 . Повільна зміна рН досягалась збільшенням концентрації NH_4OH в розчині. Їх результати загалом узгоджуються з даними роботи [51] (рис. 1.4).

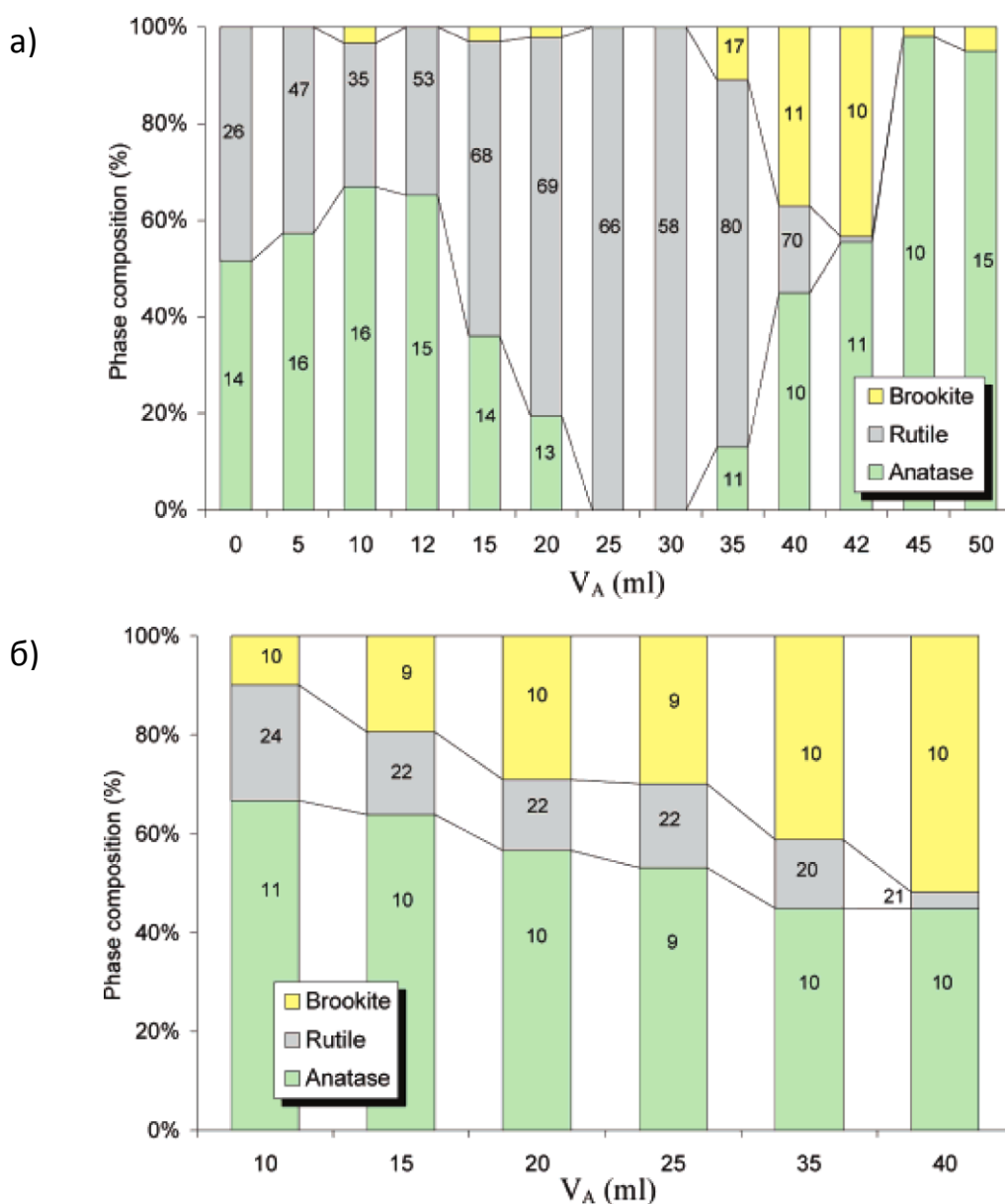


Рис. 1.4. Діаграма залежності фазового складу (стовпці), розміру кристалітів (числа всередині колон, нм) та фазового вмісту від концентрації аміаку зразків TiO_2 , отриманих при 161 (а) та 220°C (б) протягом 2 год.

Схема впливу рН середовища на перебіг фазового переходу наноструктур діоксин титану / титанати натрію побудована в роботі [52] (рис. 1.5). Загалом можна виділити загальну тенденцію кристалізації рутилу в кислому середовищі, а анатазу – слабколужному, нейтральному та слабко-кислому середовищах.

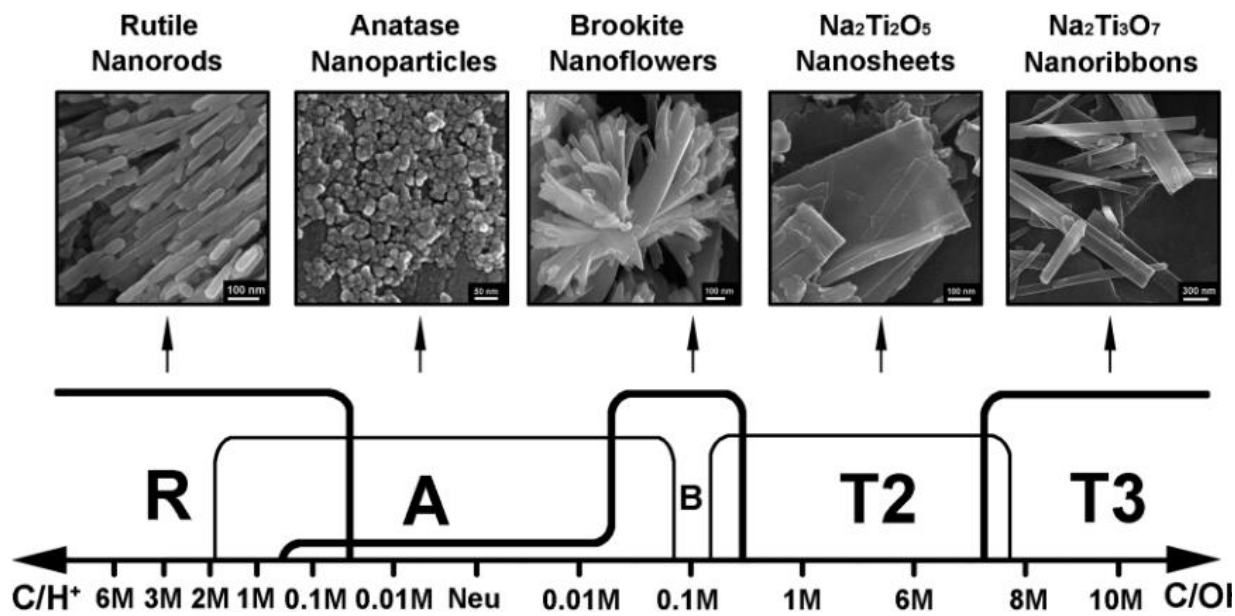


Рис. 1.5. Вплив концентрації кислоти / лугу при гідротермальній обробці на фазові та морфологічні переходи титан / титанат. R, A, B, T2 і T3 позначають фази рутилу, анатазу, брукіту, $Na_2Ti_2O_5$ та $Na_2Ti_3O_7$, відповідно.

1.3.3. Вплив поверхнево активних речовин

Добавки ПАР суттєво впливають на агрегативну стійкість суспензій оксидів металів. Молекули ПАР, адсорбуючись на поверхні зародків впливають на ріст частинок. При адсорбції ПАР зв'язуються з негативно зарядженими поверхневими групами $-Me-O^-$. Гідрофобізація поверхні дисперсних частинок сприяє коагуляції частинок і формуванню агрегатів. Зміни електроповерхневих властивостей різко впливають на агрегативну стійкість золів. Зі зменшенням радіусу частинок вплив ПАР на властивості їхніх суспензій росте. Загалом поверхнєве агрегування ПАР подібне до

міцелоутворення в об'ємі розчину, проте воно починається при відносно нижчих концентраціях. Водночас, якщо формування моношарів ПАР на первинних частинках золю зменшує поверхневий заряд і знижує агрегативну стійкість суспензій, то формування бішарів, навпаки, зумовлює ріст величини поверхневих зарядів. Зокрема, авторами [53] досліджувався вплив добавок ПАР на агрегативну стабільність суспензій оксидів металів, в тому числі TiO_2 . Встановлено, що для водних суспензій наночастинок діоксиду титану їх розмір зменшується майже у чотири рази за умови наявності домішки броміду цетилтриметиламонію (СТАВ). Вплив СТАВ як поверхнево активної речовин вивчався в [54], причому ПАР вводився безпосередньо в процесі гідролізу TiCl_4 . Встановлено, що як в присутності, так і при відсутності СТАВ при $\text{pH} = 10$ і температурі реакційного середовища 200°C після 12 год реакції було отримано нанодисперсний брукіт. Проте ПАР спостерігається вплив на морфологію матеріалів – в присутності СТАВ формувалися частинки хризантемоподібної морфології (рис. 1.6, а), тоді як в прилежному випадку частинки мали циліндричну морфологію (рис. 1.6, б).

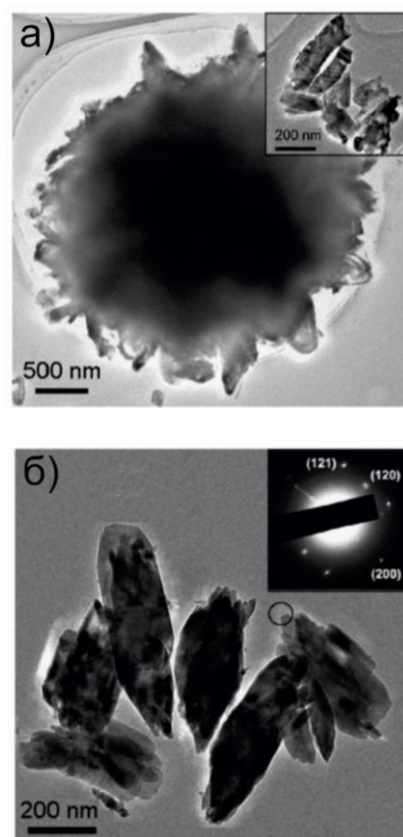


Рис. 1.6. ПЕМ зображення брукіту, синтезованого гідротермальним методом у присутності СТАВ (а) і без додавання СТАВ (б).

В роботі [55] продемонстровано як методом регулювання швидкості гідролізу прекурсору-попередника і впливом ПАР можна контролювати розмір дендритних агломератів та морфологію первинних частинок у вигляді стержнів, стрічок і дротин. Наноструктури TiO_2 синтезувалися методом одностадійного гідротермального синтезу: водний розчин титану ізопропоксиду

(ТТІР) змішувався з соляною кислотою і СТАВ з наступною гідротермальною обробкою в присутності етиленгліколю і сечовини. Зміна об'ємного співвідношення ТТІР / EG застосовувалося для корекції швидкості гідролізу прекурсорів і контролю перебігу структуроутворення. Зміна рН реакційного розчину відбувалася введенням сечовини. Авторами показано, що швидкість гідролізу ТТІР змінюється в порядку: $\text{ТТІР}_{\text{водн}} > \text{ТТІР}_{\text{водн}} + \text{EG} > \text{ТТІР}_{\text{водн}} + \text{EG} + \text{сечовина}$, що є визначальним чинником на морфологічні особливості кристалітів (рис. 1.7).

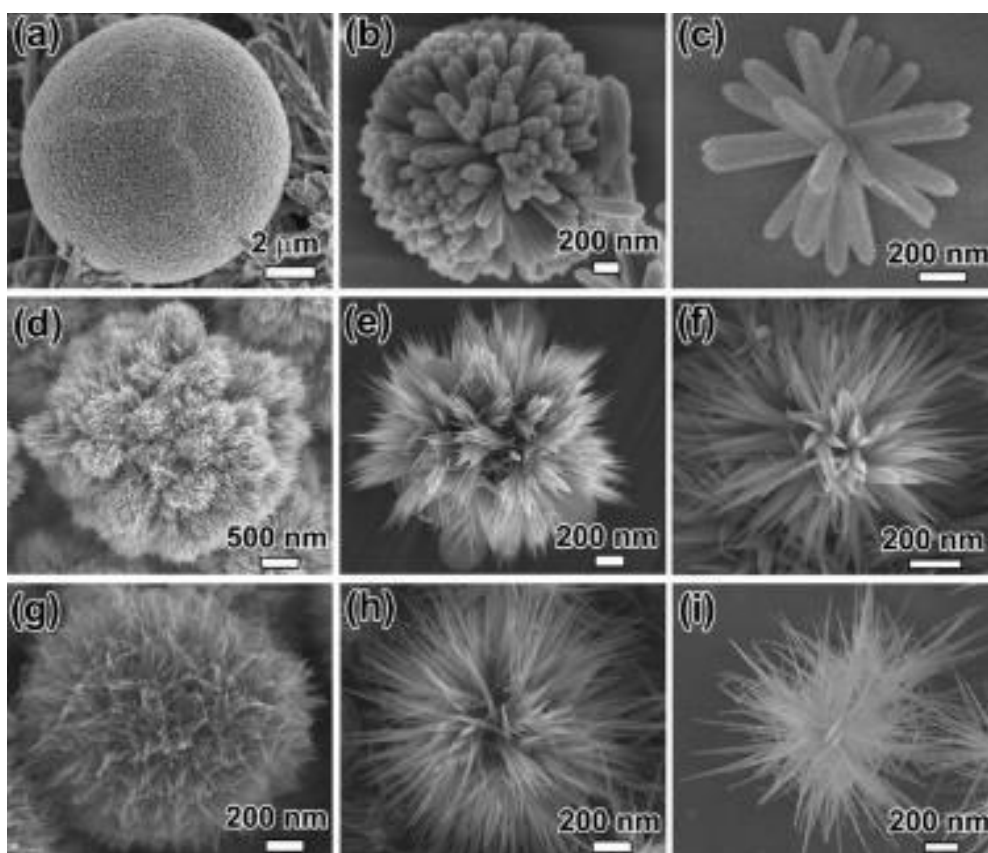


Рис. 1.7. СЕМ зображення наноструктур TiO_2 : мікросфери, утворені з блоків наностержней, отриманих з водних розчинів ТТІР, що мають у складі 0,05ТТІР (а), 0,03ТТІР (b) і 0,01ТТІР (c). Мікросфери TiO_2 , утворені з блоків наносмужок, отриманих зі змішаних розчинів водного розчину:

$\text{ТТІР}_{\text{водн}} : \text{EG} = 1 : 1$ (d), $\text{ТТІР}_{\text{водн}} : \text{EG} = 1 : 2$ (e) і $\text{ТТІР}_{\text{водн}} : \text{EG} = 1 : 3$ (f).

Мікросфери TiO_2 , утворені з блоків нанопроволок, отриманих з додаванням

сечовини: $\text{ТТІР}_{\text{водн}} : \text{EG} = 1 : 1$ (g), $\text{ТТІР}_{\text{водн}} : \text{EG} = 1 : 2$ (h) та

$\text{ТТІР}_{\text{водн}} : \text{EG} = 1 : 3$ (i).

Можливість отримання різних поліморфних фаз діоксиду титану, застосовуючи ПАР в процесі гідротермального синтезу, розглядалась в роботі [56]. Нанорозмірний діоксид титану синтезовувався методом гідротермальної обробки мікроемульсії. Розчини тетрабутоксиду титану в соляній кислоті та азотній кислотах змішувалися з ПАР (TritonX-100, n-гексанол або циклогексан). Суміші піддавали гідротермальній обробці при 120°C впродовж 13 год. В присутності соляної кислоти кристалізувався рутил, тоді як анатаз отримувався при використанні азотної кислоти. Різниця в питомих площі поверхні рутилу та анатазу (39 та 256 м²/г, відповідно) говорить про значні відмінності в морфології. Електронно-мікроскопічні зображення показують (рис. 1.8), що фаза анатазу формується з агломерованих сферичних частинок з вузьким розподілом за розмірами, тоді частинки рутилу мають голковидну морфологію. Авторами пропонується модель, згідно якої максимальний вплив на фазовий склад та морфологію чинять домішкові іони Cl⁻ або NO₃⁻.

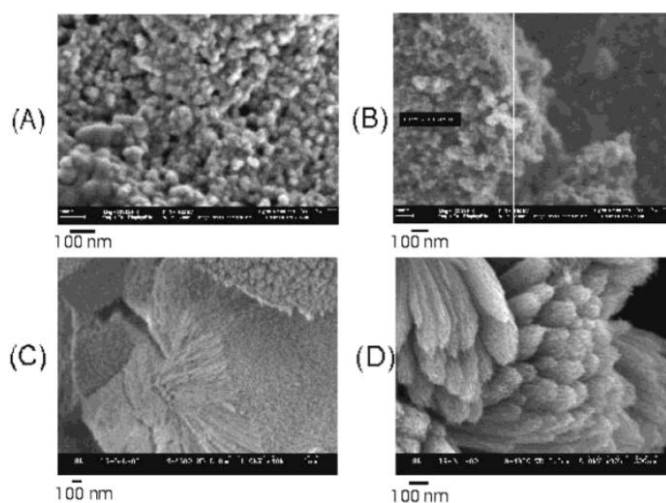


Рис. 1.8. СЕМ зображення частинок анатазу (А) і (В), отриманих з мікроемульсії, що містить HNO₃; та рутилу (С) і (D), отриманих з мікроемульсії, що містить HCl [56].

1.3.4. Час та температура гідротермальної обробки

Як вже згадувалося, тривалість та температура гідротермальної обробки є основними параметрами синтезу, які визначатимуть кінетику процесу і властивості отриманих продуктів, зокрема чітко простежується їх кореляція з розміром частинок (рис. 1.9) [50, 57].

Водночас, авторами [43, 58] для випадку отримання нанодисперсного TiO_2 гідротермальною обробкою продуктів гідролізу ізопропоксиду титану ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) у водному розчині етанолу при варіаціях температури та часу процесу, показано, що збільшення температури обробки не суттєво впливає на фазовий склад матеріалу (у всіх випадках отримано анатаз з домішками брукіту), проте підвищує термодинамічну стабільність матеріалу щодо фазової трансформації в рутил. Для матеріалів, отриманих при температурах 80 та 180°C розмір кристалітів анатазу росте з 6 до 11 нм, з одночасним зменшенням питомої площі поверхні з 253 до 150 $\text{м}^2/\text{г}$. Зміна тривалості синтезу (з 12 до 96 год) мало впливає на його результати. Кореляції між структурно-морфологічними характеристиками та умовами синтезу розглядалися у роботах [59-61] для випадків гідротермальної обробки розчинів титанілсульфату (TiOSO_4), нітрату титану ($\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$) і титанілу ($\text{H}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) та H_2TiCl_6 . Загалом, можна стверджувати, що, незалежно від типу прекурсору, навіть короткочасна (десятки хвилин) гідротермальна обробка призводить до утворення нанокристалічного анатазу. Розмір кристалів анатазу росте зі збільшенням температури і тривалості процесу. При збільшенні часу гідротермальної обробки до 6 год, розглянуті системи проявляють різну поведінку – анатаз, отриманий гідролізом TiOSO_4 , виявився максимально стійким при термообробці, тобто ймовірним є стабілізуючий вплив на сульфат-іони. Зафіксовані загальні тенденції збільшення розмірів первинних частинок при рості температури синтезу та його тривалості. В роботі [62] зазначено трансформацію

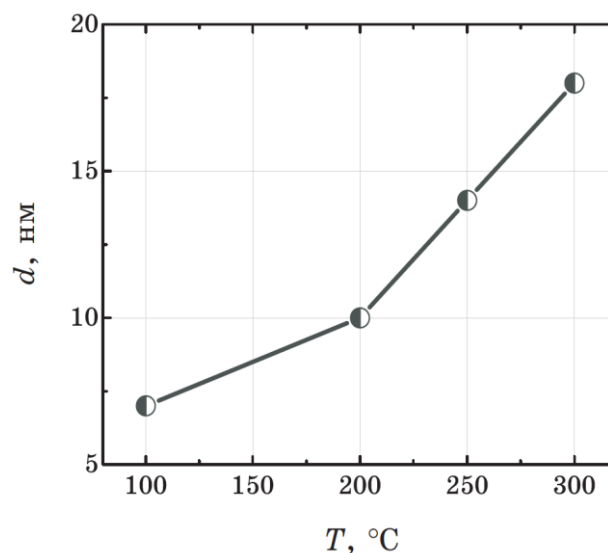


Рис. 1.9. Залежність розміру d наночастинок TiO_2 від температури T гідротермальної обробки [57].

призматичних частинок анатазу в сферичні при збільшенні часу гідротермальної обробки.

Рядом авторів розглядається можливість отримання діоксиду титану з титанатів різного типу [63], при цьому шляхом інгібування зародкоутворення анатазу, можна отримати монофазний брукіт. Зокрема, в роботі [64] синтез передбачав зміни часу гідротермальної обробки при фіксованій концентрації домішки NaCl. Встановлено, що з ростом тривалості гідротермальної обробки від 0 до 72 год за інших рівних умов відносний вміст брукіту в продукті синтезу зростає, причому при відсутності гідротермального впливу матеріал є рентгеноаморфним (рис. 1.10).

Отриманий результат пояснюється стабілізаційним впливом NaCl на шарувату структуру титанату, який перешкоджатиме його фазовому переходу в анатаз.

1.3.5. Інші фактори

Умови осадження під час рідкофазного гідролізу багато в чому визначатимуть розмір і форму частинок діоксиду титану. Авторами [38] виявлено, що при гідротермальному осадженні TiO_2 з розчину TiOSO_4 площа поверхні залежить від концентрації прекурсору і впливає на форму наночастинок, яка змінюється від голкоподібної до сферичної. Відмінності у

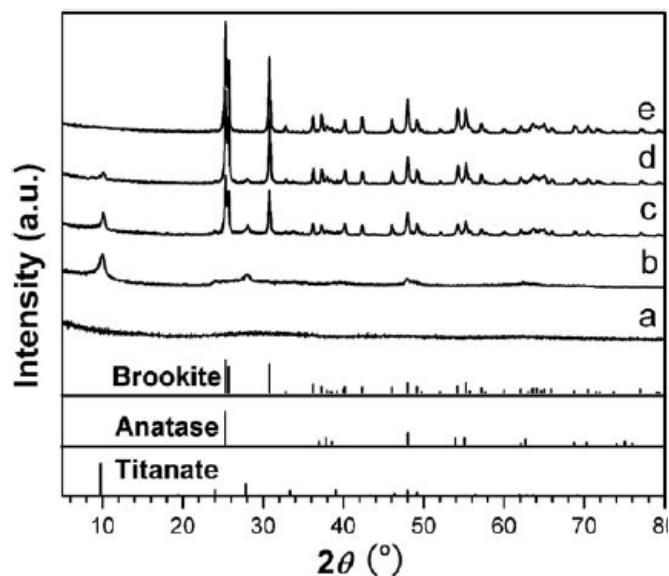


Рис. 1.10. Дифрактограми зразків, синтезованих при 180°C протягом (a) 0 год, (b) 6 год, (c) 24 год, (d) 48 год та (e) 72 год, концентрація NaCl 0,5 М.

формі частинок обумовлена різними механізмами їх росту при різних концентраціях продуктів гідролізу прекурсорів [62]. Додавання електrolітів, як вже згадувалося, також істотно впливає на морфологію частинок TiO_2 , зокрема, ріст концентрації сульфат-іонів викликає збільшення розмірів кристалітів. Гідроліз тетрабутоксиду титану у водному розчині аміаку з додаванням NaCl та подальшій гідротермальній обробці [65] призводить до

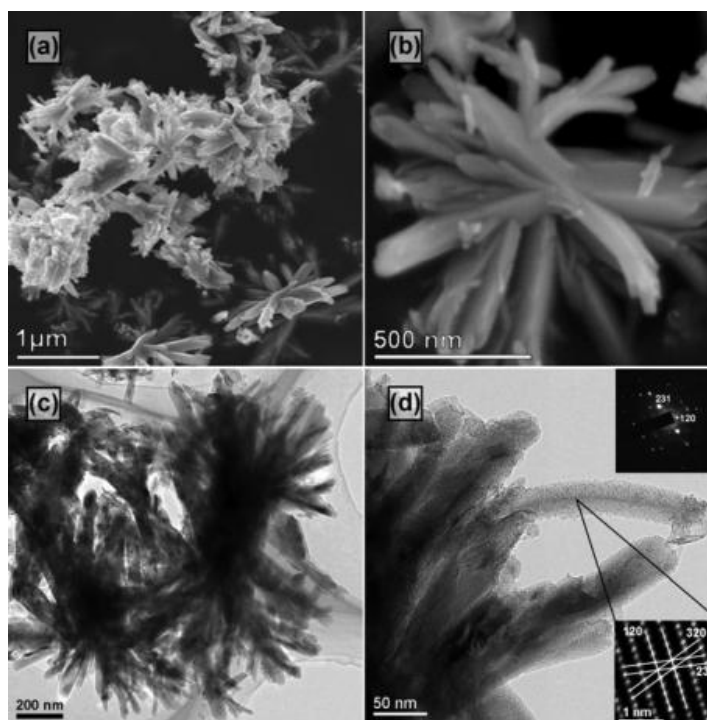


Рис. 1.11. FESEM (a) і (b), TEM (c) та HRTEM (d) зображення частинок композиту анатаз / брукіт.

формування композиту анатаз / брукіт, причому частинки володіють морфологією агрегованих наностержнів (рис. 1.11). Залежність фазового складу діоксиду титану від концентрації NaCl досліджувалась в роботі [66] за умови використання в якості прекурсорів слаболужного TiCl_3 . Показано, що при отриманні композиту анатаз / брукіт відсотковий вміст останнього росте зі збільшенням концентрації хлориду натрію. Питома площа поверхні набувала максимального значення ($185 \text{ м}^2/\text{г}$) для монофазного брукіту. В той же час для монофазного анатазу, отриманого за відсутності NaCl , питома площа поверхні мінімальна ($42 \text{ м}^2/\text{г}$).

Вплив електrolітів (розчини KCl , NH_4Cl , LiCl , CH_3COONa , NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) на процес еволюції кристалічної фази діоксид титану / титанат під час гідротермальної обробки розглянуто в роботі [64] (рис. 1.12). При температурі 180°C , не залежно від концентрацій іонів NH_4 та Cl , формується анатаз зі слідами брукіту. При використанні домішки LiCl утворювався

анатаз, при збільшенні концентрації LiCl – титанат. Продукти, отримані в присутності KCl були аналогічні до отриманих в присутності LiCl: анатаз при низькій концентрації KCl і титанат при високій концентрації KCl, фаза брукіту не спостерігалась.

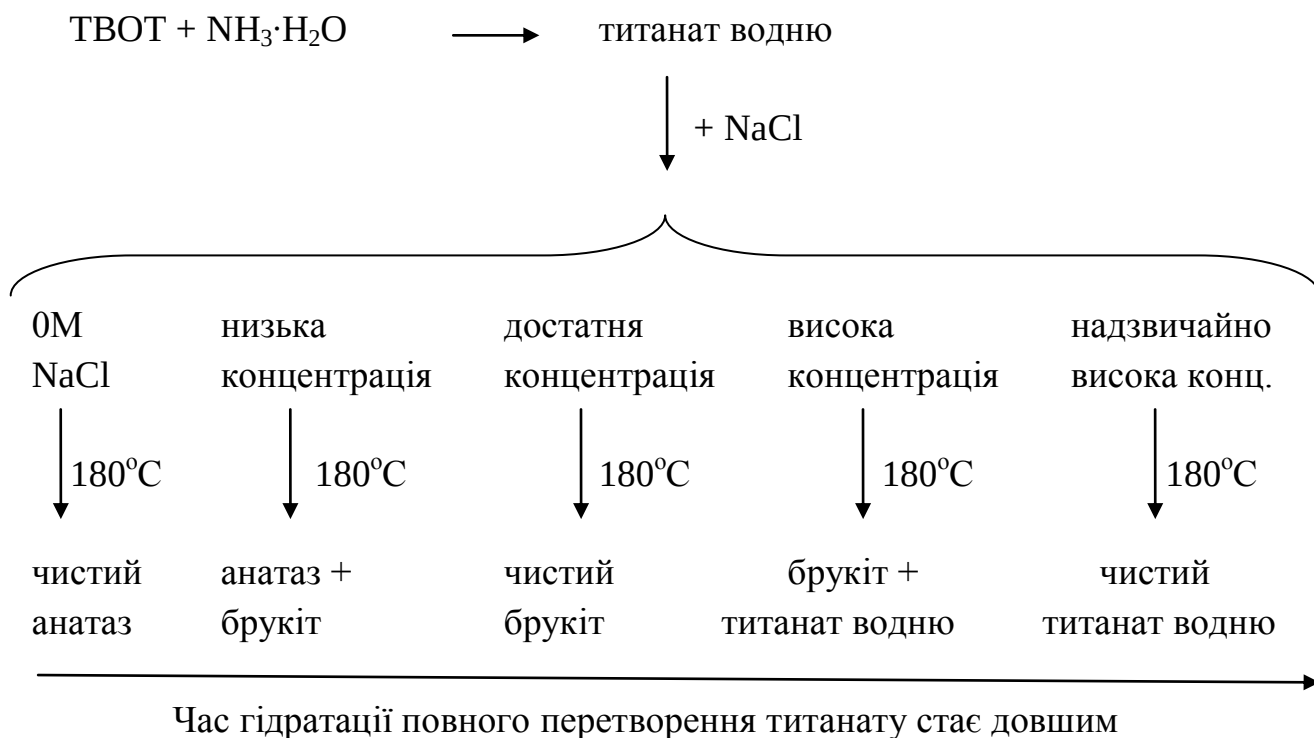


Рис. 1.12. Фазовий склад продуктів в залежності від концентрації NaCl.

Таким чином, катіони Li⁺ та K⁺, сприяють конденсації [TiO₆] і стабілізують титанат, що робить їх незастосовними при синтезі брукіту, тоді як Na⁺ сприяє формуванню брукіту [65]. Іони Li⁺, схильні до формування частково ковалентних зв'язків [67], тому їх інтеркаляція іонів в міжшарові проміжки структури титанату сприяє конденсації октаедрів [TiO₆]. Чистий брукіт TiO₂ можна отримати шляхом зміни концентрації солей натрію і часу реакції. У присутності розчину CH₃COONa в продуктах реакції спостерігаються фази титанату, анатазу і брукіту.

1.4. Застосування діоксиду титану в якості фотокаталізатора

Фотокаталітичними властивостями володіє лише обмежена кількість напівпровідників і всі відомі напівпровідники-фотокаталізатори мають порівняно широку зону провідності ($E_g > 2,2$ eV). Кількість реакцій, в яких потенційно можуть приймати участь вузькозонні напівпровідники ($E_g < 2,2$ eV) обмежена. Таке обмеження викликане деякими умовами функціонування фотокаталітичної системи та відповідністю енергетичних характеристик компонентів. Потенціал зони провідності фотокаталізатора повинен знаходитись в більш негативній області по відношенню до потенціалу відновлення одного з реагентів (електроноакцептора), а потенціал валентної зони – в більш позитивній області, ніж потенціал окислення другого реагента (електронодонора) [1, 68, 69].

Однією з найважливіших технологічних властивостей діоксиду титану є його фотоактивність. Здатність утворювати пари електрон-дірка при опромінюванні в TiO_2 , або в адсорбованих на його поверхні молекулах, спричиняє протікання хімічних реакцій або реакцій переносу електрону, що є основою фотопристроїв, які використовуються в багатьох галузях науки і техніки.

Краще розуміння та підвищення каталітичної активності є основною рушійною силою вивчення властивостей діоксиду титану. Через те, що більшість гетерогенних каталізаторів складаються з маленьких металевих кластерів нанесених на оксидну поверхню, було проведено багато досліджень, що стосуються системи метал на поверхні TiO_2 . Безпосередньо сам діоксид титану не є придатним тримачем для металевого каталізатора, але незначна добавка TiO_2 до каталізатора на основі металу може значно збільшити його активність. Це так званий процес «сильно металевої - субстратної взаємодії», коли металеві частинки захоплюються відновленими шарами TiO_x [70].

Фотоелектричні і фотохімічні властивості діоксиду титану привертають

особливий інтерес. Робота [71], присвячена фотоелектрохімічному розщепленню води на електроді з діоксиду титану без додаткового прикладення енергії, ініціювала великий науковий інтерес до фотохімічних властивостей діоксиду титану, що триває й донині. На жаль, діоксид титану має малий квантовий вихід для фотохімічного перетворення сонячної енергії, але в той же час було показано, що його колоїдна суспензія з добавкою фарбувальних молекул збільшує ефективність сонячних батарей [72]. Цей факт дозволив розглядати фотоелектрохімічні конвектори на основі TiO_2 як економічно конкурентоспроможні по відношенню до інших матеріалів.

На даний момент більш інтенсивно розвинутою областю застосування діоксиду титану є його фотокаталітична активність. Спочатку фотокаталітична активність TiO_2 розглядалась як «шкідлива» властивість. Наприклад, введення TiO_2 в полімерну матрицю призводило до деградації останньої, проте пізніше було показано, що фотоактивність діоксиду титану може застосовуватися для вирішення низки екологічних проблем, таких як фотодеградація органічних забруднень в повітрі і воді. Так, сполуки ароматичного ряду є одними з основних забруднювачів стічних вод в хімічній промисловості та сільському господарстві. Через стабільність ароматичного кільця для руйнування таких з'єднань необхідні екстремальні умови. При обробці стічних вод процес фотодеградації органічних забруднень на діоксиді титану має великі переваги, а саме: екологічна чистота, висока ефективність каталізу, економія енергії і ефективна фотодеградація практично всіх видів органічних забруднювачів у воді.

Хоча на даний момент не можна провести прямої кореляції між фотоактивністю і властивостями TiO_2 , було показано, що цілий ряд параметрів (морфологія, розмір часток, фазовий склад, ступінь кристалічності, площа та стан поверхні, електронні властивості і т.д.) безпосередньо впливають на його фотокаталітичну активність [73]. Від цих параметрів залежить здійснення таких процесів, як формування пар електрон-дірка, проходження процесів адсорбції і десорбції, а також

окислення-відновлення. Серед інших умов, для досягнення високих характеристик каталізатора, TiO_2 повинен мати нанокристалічну структуру. Технічні та наукові аспекти фотокаталізу на діоксиді титану добре освітлені в оглядових статтях [71, 71, 74].

Так, кінетика фотодеградації метилового оранжевого по TiO_2 каталізатора була вивчена [75]. Автори відзначили, що початкова швидкість знебарвлення збільшується і зменшується з температурою прожарювання до 800°C . Вони також відзначили, що було збільшення швидкості реакції при збільшенні вмісту рутилу під час зміни фази з анатазу на рутил, аж до критичного значення рутилу, вище якої швидкість реакції зменшується. Фотовідновлення метилового оранжевого сенсibilізованим колоїдним TiO_2 було розглянуто в роботі [76]. У стаціонарних умовах максимальна швидкість скорочення відбулася при $\text{pH} = 4,7$ за відсутності O_2 і змістилася до $\text{pH} = 3,0$ з наявністю O_2 . За рахунок швидкого зменшення O_2 у порівнянні з непротонованим барвником. Фотокаталітичну деградацію метилового оранжевого в TiO_2 -покриття активованого вугілля вивчали [77], прийшовши до висновку, що покриття з активованого вугілля дає більш високу швидкість розкладання у водній фазі, ніж в непокритого TiO_2 .

Вплив морфології фази анатазу, тобто розмір кристалітів, отриманий за методикою мікроемульсії, на фотокаталітичне розкладання фенолу розглядали [78]. Найменші кристаліти мають найвищу площу поверхні і, отже, мають найбільшу швидкість фотокаталізу в деградації фенолу. Однак результати не можуть пояснити вплив поверхні на швидкість деградації.

Авторами [79] було досліджено фотокаталітичну активність композиту змішаної фази анатаза-брукіт. Відзначається, що змішана фаза брукіту і анатазу демонструє кращі результати, ніж одна фаза анатазу, до того ж вища кристалічність дає високу фотоактивність. Ці результати були отримані через ефект переходу між анатазом і брукітом.

В роботі [80] спостерігали трансформацію брукіту в рутил і вивчали зв'язок між мікроструктурою і фотоактивністю. Повідомляється, що зразок зі

змішаною фазою брукіту, анатазу і рутилу дає кращу фотоактивність. Авторами ж [81] було отримано наночастинки брукіту сольвотермальним синтезом і перевірено кореляцію між фотокаталітичною активністю і фізичними властивостями TiO_2 . Досліджувався ефект прожарювання брукіту на фоторозкладання оцтової кислоти, 2-пропанолу і сульфату срібла розвивається CO_2 , H_2 і O_2 , відповідно. Вони прийшли до висновку, що фаза брукіту має потенціал хорошого фотокаталізатора.

Актуальним залишається пошук оптимального шляху підвищення фотокаталітичної активності і визначення її залежності від параметрів одержаних продуктів. Тому доцільним є дослідження морфології і структури TiO_2 та композитів на його основі. Так вищими фотокаталітичними властивостями характеризується TiO_2 з кристалічною фазою анатазу, порівняно з рутилом, що зумовлено істотними відмінностями електронної будови останніх, незважаючи на близькі значення ширини енергетичної щілини для анатазу (3,2 eV) і рутилу (3,0 eV) [82]. Ці характеристики анатазу можуть бути пов'язані з присутністю вакансій кисню, поверхневими дефектами або існуванням іонів Ti^{3+} . Останні приводять до виникнення плитких та глибоких донорних рівнів та акцепторних станів, які характеризуються великим часом життя у збудженому стані і тим самим проявляють високу фотокаталітичну активність.

Високі показники фотокаталітичної активності характерні для нанорозмірних частинок TiO_2 , оскільки у разі зменшення розмірів частинок ширина забороненої зони збільшується і носії зарядів зосереджуються на поверхні кристалів [83].

Стимульоване значення в покращенні фотокаталітичних властивостей TiO_2 має декілька важливих чинників. Насамперед, це одержання нанорозмірного діоксиду титану зі структурою анатазу та з наявними дефектами структури, які впливають на енергетичні стани електронів в межах забороненої зони і, які можуть виникати за рахунок допування. Всі ці чинники можуть бути реалізовані з використанням золь-гель методу.

1.5. Літієві джерела струму на основі наноструктурованого діоксиду титану

Останнім часом спостерігається постійне підвищення інтересу до різних поліморфів TiO_2 , зокрема, до їх наноструктур для застосування у літій-іонних акумуляторах. У той час як $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ являється відмінним господарем для оборотної інтеркаляції/деінтеркаляції літію, його питома потужність обмежена до 175 А·год/кг. Для порівняння, ємність TiO_2 досягає теоретичного значення на 335 або 1,0 Ті на TiO_2 . Серед усіх поліморфних модифікацій TiO_2 , була зафіксована Li-електрохімічна активність для рутилу, анатазу, брукіту і TiO_2 -В. Як правило, вважається, що при низьких тисках стабільним залишається тільки рутил, тоді як анатаз і брукіт являються метастабільними структурами [83].

Реакції між Li та поліморфами TiO_2 зручно виразити у вигляді:



Ця окислювально-відновна реакція передбачає не тільки введення $x\text{Li}^+$, а й створення заряду компенсуючого катіони $x\text{Ti}^{\text{III}}$ в підгратці Ti^{IV} . Результати рентгенівської фотоелектронної спектроскопії [84], підкріплені теоретичними розрахунками [85, 86], показали, що джерела структурної деформації і релаксації пов'язані з обома типами дефектів [87]. Ємність різних поліморфних модифікацій TiO_2 , на яких проводилась ця реакція, і відносна фазова стабільність в залежності від вмісту Li^+ , були розглянуті в тісному контакті експерименту та обчислювального молекулярного моделювання. Для модельних досліджень, були використані квантово-механічне та емпірично-потенціальне атомістичне моделювання для прогнозування відносної фазової стабільності, що не виключало випадкових суперечностей або розбіжностей з експериментом. В одному з ранніх досліджень [88] з цією метою проводилось молекулярне моделювання, з великим успіхом було проведено наближення Хартрі-Фока для оптимізації структури поліморфних модифікацій ряду TiO_2 і LiTiO_2 . Прогнозована відносна стабільність

поліморфів TiO_2 включала рутил > анатаз > брукіт > рамсделіт > шпінель, з розрахунковою різницею енергій між рутилом і анатазом 0,02-0,06 eV, чудово погоджується з функціональними розрахунками теорії щільності на рівні LDA [89] і виміряним ΔH авторами [90].

Окислювально-відновна реакція, яка визначається за формулою (1.3), зазвичай відбувається при 1,5-1,8 В для окислювально-відновної пари Li^+ / Li . Подібно титанатам, відносні високі потенціали роблять TiO_2 електроди більш безпечними, ніж графітові аноди і здійснюють менше реакцій на поверхні електрод / електроліт.

Однак існує один недолік – мала провідність Li^+ та супроводжуючі її електрони в об'ємній формі, що обмежують електрохімічну продуктивність TiO_2 електродних матеріалів. Для поліпшення властивостей заряд/іон переносу, поліморфи TiO_2 повинні бути створені в різних наноструктурах, що призводить до поліпшення властивостей інтеркаляції Li .

Отримання нанодисперсного TiO_2 з модифікованими фізичними характеристиками відкрило нові перспективи застосування цього матеріалу у якості основи електродної композиції ЛДС. Процеси інтеркаляції / деінтеркаляції літію в діоксид титану можна описати як:



Теоретичні значення питомих ємності та потужності, з утворенням фази LiTiO_2 , становлять 335 А·год/кг та 1307 Вт·год/кг відповідно [90]. В якості основи електродних матеріалів для ЛДС апробуються різні поліморфні модифікації TiO_2 .

1.5.1. Електродні матеріали на основі рутилу

В рутилі потенційними позиціями для вкорінення іонів літію є кисневі октаедричні вакансії [91]. Особливості кристалічної структури рутилу зумовлюють високу анізотропію дифузії Li^+ в матеріалі, зокрема якщо для кристалографічного напрямку [001] коефіцієнт дифузії становить $10^6 \text{ см}^2/\text{с}$,

то в площині (110) він складає 10^{-15} см²/с [92]. Збільшення Li-реактивності при температурі 120°C, використовуючи полімерний електроліт, на відміну від рідкого електроліту, з першим розрядом оборотних потужностей досягли 0,5 Li [93] і 1 Li [94] на формульну одиницю TiO₂. Це погано узгоджується з дифузією Li в рутил високої анізотропії, що протікає завдяки швидкій дифузії вздовж кристалографічного напрямку [001] [92, 95-97]. Таким чином, транспортування в площині (110) є дуже повільним, що обмежує іони Li від легко доступу до термодинамічно сприятливих октаедричних вакансій і обмежує Li вздовж кристалографічного напрямку [001]. Крім того, відштовхуюча взаємодія Li–Li вздовж кристалографічного напрямку [001] разом з захопленими літій-іонними парами в площині (110) може блокувати с-канали і обмежувати введення значно нижче теоретичної межі [92, 96].

Таким чином, рутил при кімнатних температурах може розглядатися як матеріал, в якому реалізується 1D тип інтеркаляційного впровадження. Ймовірною є обмінна взаємодія між іонами Li⁺, які займають сусідні порожнини в одній площині (110); при цьому канали блокуються, подальша інтеркаляція утруднюється і для об'ємного (частинки мікророзмірів) рутилу ступінь впровадження не перевищує 0,07. Частково цю проблему вирішує застосування ультрадисперсного рутилу. Зокрема, авторами [97] повідомляється про досягнення значення $x = 0,85$ (Li_{0.85}TiO₂), проте як мікро, так і нанорозмірний рутил характеризується низькою кулонівською ефективністю, незважаючи на те, що циклювальні характеристики зростають при зменшенні розмірів частинок матеріалу (рис. 1.13). Ймовірною причиною є фазовий перехід в околі ступеня впровадження Li_{0.4}TiO₂.

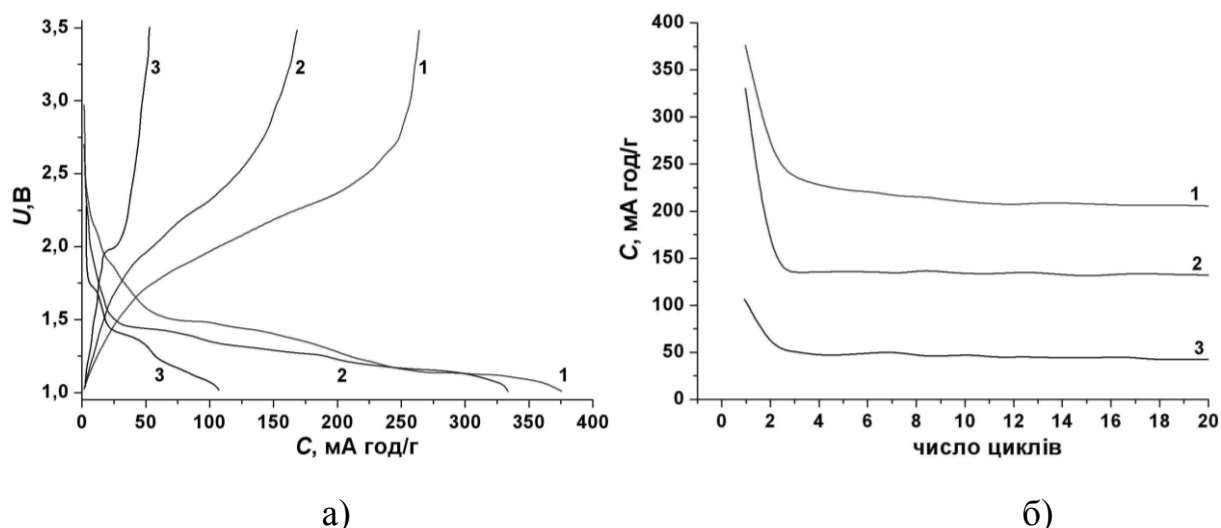


Рис. 1.13. Розрядні криві (а) та циклювальні характеристики (б) катодних матеріалів на основі рутилу з розмірами частинок 15 нм (криві 1), 30 нм (криві 2) та 300 нм (криві 3); густина струму 0,05 А/г [97].

Вже на початкових стадіях процесу стає можливим формування структур впровадження з гексагональною ($R-3m$) чи кубічною ($Fm-3m$) симетрією. В роботі [98] передбачається утворення при $x = 0,43$ фази впровадження з шаруватою моноклінною структурою ($P2/m$), яка при $x = 0,53$ переходить в деформовану рутильну структуру зі зниженою до моноклінної ($P2/m$) симетрією; при збільшенні ступеня впровадження до $x = 0,85$ відбуваються подальші трансформації з формуванням спотвореної моноклінної структури ($P2/m$) (рис. 1.14) [99].

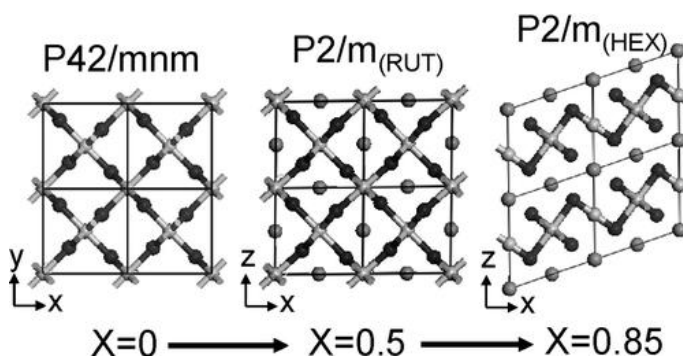


Рис. 1.14. Фазові трансформації в системі Li_xTiO_2 (рутил) [98].

Розвинена морфологія поверхні матеріалу створює додаткові адсорбційні позиції для іммобілізації іонів Li^+ . Для рутилу мінімальною вільною енергією володіє саме площина (110) і позиції локалізації літію в структурі знаходяться саме на цій поверхні, тому можна стверджувати про

домінування для наночастинок рутилу саме «поверхневих», сорбованих іонів Li^+ і кореляцію між величиною питомої поверхні та енергоємністю матеріалу. Очевидно, що матеріал з поверхнево-зв'язаними іонами літію володітиме кращими циклювальними характеристиками.

Цікаво, однак, реактивність літію зростає зі зменшенням розміру частинок. Автори [100] повідомили про 0,8 моль Li -інтеркаляції в наноструктурований рутит TiO_2 ($10 \text{ нм} \times 40 \text{ нм}$) при кімнатній температурі, в той час як в мікророзмірний рутит – тільки 0,1-0,25 моль Li . Конкретний заряд приблизно $160 \text{ А} \cdot \text{год}/\text{кг}$ було отримано при швидкості $\text{C}/20$ після 50 циклів і знизився до $150 \text{ А} \cdot \text{год}/\text{кг}$ при $\text{C}/5$ і $100 \text{ А} \cdot \text{год}/\text{кг}$ при 10C . Було виявлено, що зберігання літію на поверхні нанорозмірних частинок може бути енергетично вигідніше, ніж об'ємне розміщення. Розмірні ефекти частинок були додатково розглянуті [101] (рис. 1.15). Дослідження показало, що у випадку нано- TiO_2 (50 нм) може бути інтеркальовано до 0,23 Li в рутит TiO_2 , що відповідає питомій потужності $77 \text{ А} \cdot \text{год}/\text{кг}$ (на $1/10\text{C}$) протягом першого перетворення, аж до $1,0 \text{ В}$, з яких $0,11 \text{ Li}^+$ можуть бути вилучені протягом наступного окислення. Коли

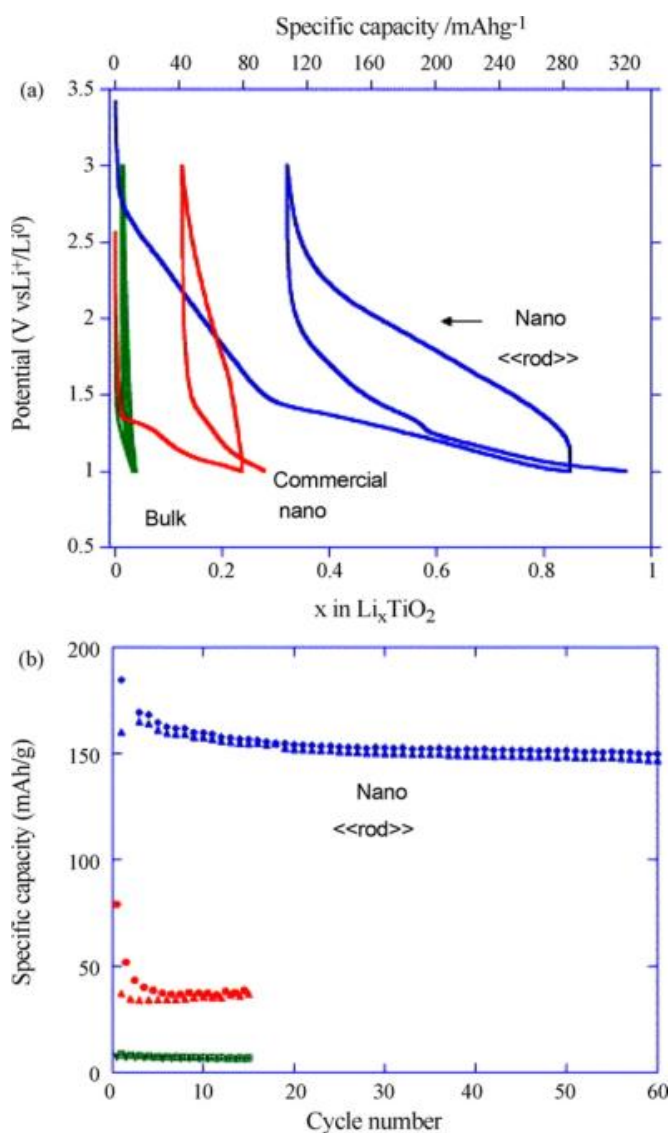


Рис. 1.15. Криві гальваностатичного циклювання рутилу TiO_2 зразка з використанням струму $30 \text{ А}/\text{кг}$ між 3 і 1В в 1М LiPF_6 . EC/DMS електроліту при 20°C [101].

розмір був знижений до 10 нм, Li-реакції з наноструктурними стрижневими частинками рутилу (10 нм × 200 нм) становила до 0,85 Li протягом першого перетворення при тих же умовах випробувань. Протікання Li-реакції через два щільні розчини доменів, а потім через незворотнє фазове перетворення електроактивної кам'яної солі типу LiTiO_2 (КПК) у зв'язку з розширенням обсягу в площині (110).

Подальше окислення і циклювання були проведені на наноструктурованих LiTiO_2 , даючи оборотний потенціал до 0,5 Li за оксид, який можна порівняти з об'ємною формою анатазу в TiO_2 , який, як правило, вважається більш електрохімічно активним для Li-інтеркаляції. Для нанорутилу виставлені гладкі і безперервні похилі криві напруги, які нагадують Li-інтеркаляцію / деінтеркаляцію в шаруватих V_2O_5 [102]. В цілому, виявилось, що основні кінетичні обмеження були пов'язані з механічними навантаженнями, які були знижені, оскільки розмір часток зменшується, таким чином дозволяючи більш ефективну інтеркаляцію Li. Цей розмірний ефект, як очікується, буде більш значущим для нано-стрижнів, орієнтованих уздовж кристалографічного напрямку [001] через головне розширення відбуваються з меншою розмірністю в площині (110). Аналогічним чином, в роботі [103] підтвердили інтеркаляцію Li до 1 Li формульної одиниці при кімнатній температурі в нанокристалічний рутил TiO_2 , який був синтезований за допомогою золь-гель методу. Авторами [104] було повідомлено, що інтеркаляція Li може бути до 1,0 Li в нано-електрод рутилу TiO_2 на першому циклі розряду на 0,05 А/г (або приблизно 1/6С), і 0,6-0,7 Li може бути оборотно циклюванні. Після 100 циклів розряду ємність ультратонких нано-електродів рутилу залишалась 132 і 118 А·год/кг, при циклюванні на 5 і 10 А/г (або близько 16 і 32С), відповідно.

На додаток до вищезазначених наноструктур фази рутилу, вивчалась діяльність інтеркаляції Li в мезопористий рутил TiO_2 (плюс залишкова кількість анатазу), який був синтезований за допомогою зростання низької температури розчину нанокристалів TiO_2 в межах аніонної поверхнево-

активної речовини матриці. Область високого ступеню кристалічності і високої поверхні ($245\text{--}300\text{ м}^2/\text{г}$) мезопористого TiO_2 складалась з блоків вирівняних нано-стрижень рутилу, вирощених уздовж $[001]$.

На рис. 1.16 показано властивості інтеркаляції Li нового мезопористого кристалічного рутилу. Він може вмістити більше $0,7\text{ Li}$ ($\text{Li}_{0,7}\text{TiO}_2$, $235\text{ А}\cdot\text{год}/\text{кг}$) протягом першого розряду при швидкості $\text{C}/5$ між 1 і 3 В проти Li^+ / Li , з оборотною ємністю $0,55\text{ Li}$ ($\text{Li}_{0,55}\text{TiO}_2$, $185\text{ А}\cdot\text{год}/\text{кг}$).

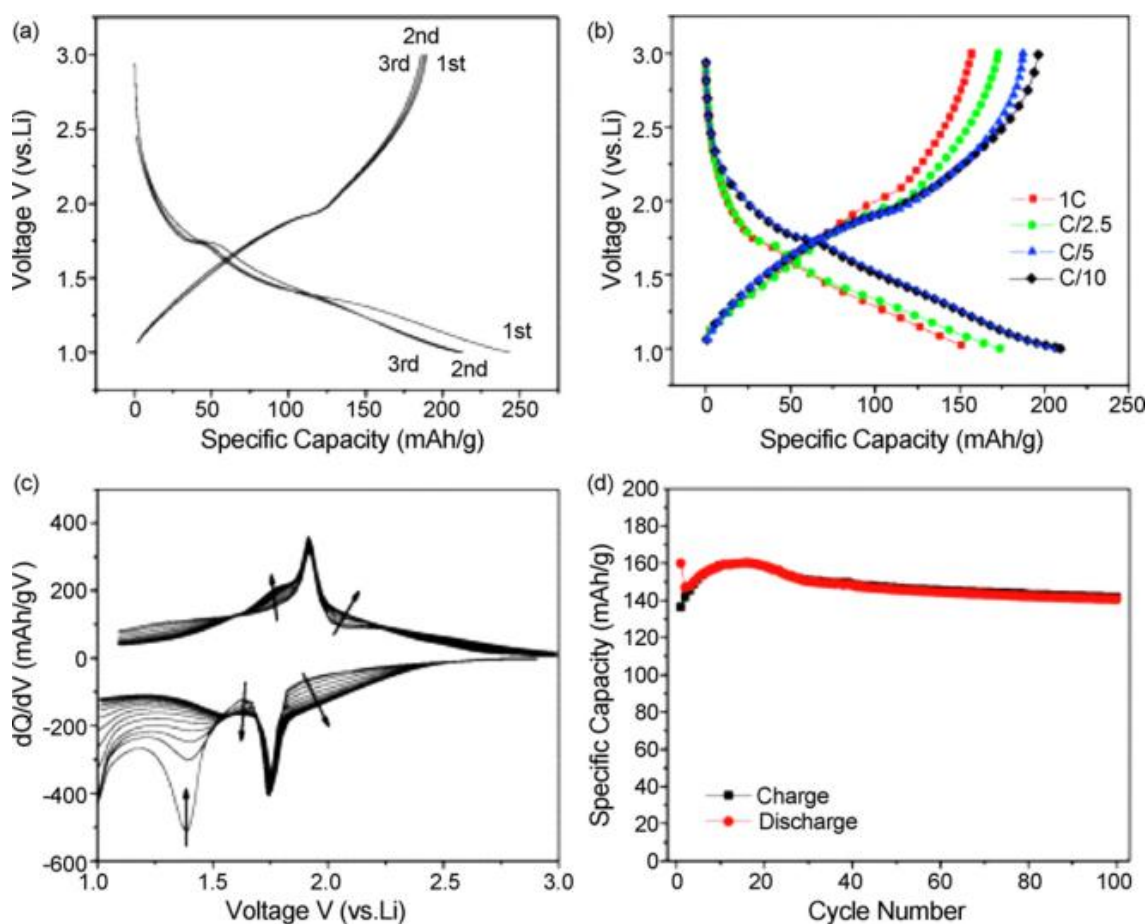


Рис. 1.16. Перші три цикли заряду/розряду мезопористого кристалічного TiO_2 при швидкості $\text{C}/5$ між 1 та 3 В (а). П'ятий цикл заряду/розряду мезопористого кристалічного TiO_2 при різній швидкості ($1\text{C--C}/10$) між 1 та 3 В (б). Залежність dQ/dV від напруги при інтеркаляції/деінтеркаляції мезопористого кристалічного TiO_2 (с). Циклічна поведінка мезопористого кристалічного TiO_2 до 100 циклів при швидкості 1C (д) [105].

Мезопористий кристалічний рутил показує відмінне збереження ємності з менш ніж 10 % втрати ємності після більш ніж 100 циклів. Їх дослідження показало, що нано-стрижні рутилу необоротно перетворюється на кубічну кам'яну сіль LiTiO_2 нано-стрижнів під час першого розряду. Але після цього мезоструктура LiTiO_2 залишалася стабільною протягом наступного циклювання розряду / заряду.

1.5.2. Електродні матеріали на основі анатазу

У порівнянні зі структурою рутилу, інтеркаляція Li^+ являється більш легкою в решітці анатазу. Дифузія іонів літію в рамках анатазу відбувається уздовж шляху реакції, що з'єднує октаедричні міжвузля [106, 107]. В процесі інтеркаляції відбуваються фазові переходи при $x = 0,05$ (стехіометрія $\text{Li}_{0.05}\text{TiO}_2$, група симетрії $I41/amd$) та $x = 0,5$ (стехіометрія $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$, група симетрії $Imma$) з проявом розмірних ефектів (рис. 1.17) [108]. Спотоворення кристалічної ґратки при переході від анатазу до титанату літію є незначними, зміни симетрії супроводжуються зменшенням сталої ґратки матеріалу вздовж напрямку [001] та збільшенням вздовж [010] [110]. Рядом дослідників спостерігався прямий вплив величини питомої поверхні та розміру частинок анатазу на питому ємність ЛДС з катодами на його основі [107, 109]. Зокрема, в роботі

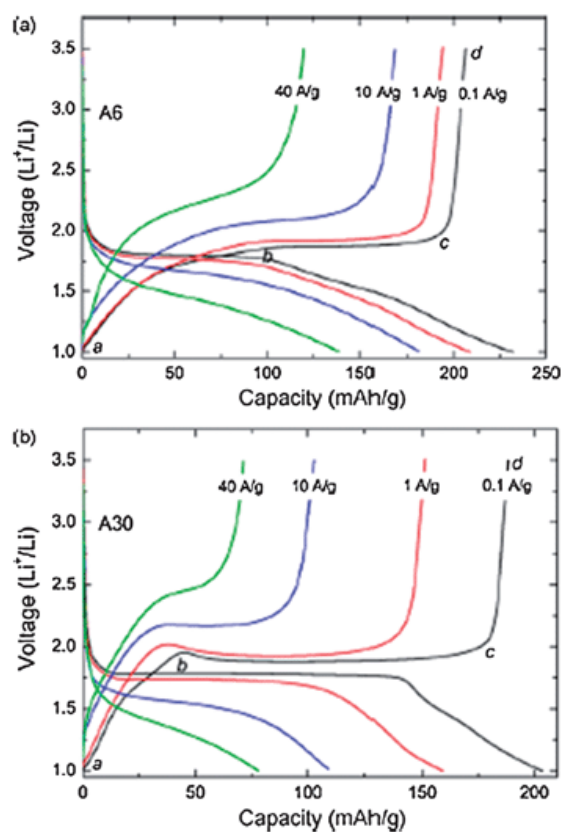


Рис. 1.17 Розрядні криві ЛДС з катодами на основі анатазу з розмірами частинок 6 нм (а) та 30 нм (б) [108].

Рядом дослідників спостерігався прямий вплив величини питомої поверхні та розміру частинок анатазу на питому ємність ЛДС з катодами на його основі [107, 109]. Зокрема, в роботі

[108] при застосуванні анатазу з питомою поверхнею 258 та 57 м²/г при розряді до значення 1,5 В було отримано значення питомої ємності 181 А·год/кг та 139 А·год/кг, відповідно. Ріст питомої ємності при зменшенні середнього розміру частинок катодного матеріалу з 30 до 6 нм, відповідно, та зменшенням числа можливих позицій для імобілізації інтеркальованих іонів Li⁺ в об'ємній структурі матеріалу, супроводжується звуженням та зникненням плато на розрядній кривій, що відповідає підвищенню стійкості тетрагональної ґратки анатазу при інтеркаляції та покращенням транспортних характеристик матеріалу (рис. 1.17). Таким чином, основну роль в забезпеченні накопичення заряду для нанодисперсного анатазу відіграє не інтеркаляція в об'єм, а локалізація Li⁺ на поверхні. Авторами відзначено стабільність циклювальних характеристик такого матеріалу при збільшенні густини струму розряду.

Проводяться тестування катодних матеріалів на основі наноструктурованого анатазу з особливими типами морфології. Зокрема, в роботі [109] пропонується, базований на ефекті Кіркендала, метод отримання анатазу у вигляді наносфер в процесі реакції між Ti(SO₄)₂ та NH₄F при температурі 180°C. Отримано значення питомої ємності 295 А·год/кг з кулонівською ефективністю 68 % після 20 циклів. Таким чином, електрохімічні параметри цього матеріалу близькі до властивостей ультрадисперсного анатазу з розміром частинок близько 100 нм, що є ще одним доказом важливості ролі поверхневих позицій локалізації іонів Li⁺. Сферичні мезопористі однорозмірні частинки анатазу діаметром 200-300 нм продемонстрували хороші циклювальні властивості в поєднанні з питомою ємністю 210 А·год/кг при розряді-заряді в діапазоні 1–3 В [111]. Питома поверхня матеріалу становила 130 м²/г при ступені пористості 45 %. Таким чином, підтверджується ідея про визначальну роль наявності мікро- та мезопор для досягнення високих питомих енергетичних характеристик матеріалу.

Авторами [112] в якості електродного матеріалу ЛДС апробовувалися

отримані гідротермальним методом нанотрубки та наностержні анатазу діаметром 10 нм та довжиною 200–400 нм. На розрядних кривих спостерігалось плато в області потенціалів 1,7–1,9 В, питома ємність становила 200–290 А·год/кг при густині струму 36 А/кг. Після 20 циклів кулонівська ефективність залишалася на рівні 98 %. Авторами пропонується подальше застосування такого матеріалу в якості компоненти анодної композиції для вторинних ЛДС. Близькі результати були отримані й авторами [113] для випадку застосування електродів на основі ниткоподібних наночастинок анатазу.

Цікавою є робота [114], в якій нанотрубки та наностержні з структурою анатазу складу $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ отримувалися методом гідротермального синтезу при взаємодії з NaOH. Матеріал продемонстрував розрядну ємність на рівні 250 А·год/кг (нанотрубки) та 175 А·год/кг (наностержні). Схожа методика пропонується в роботі [116], де метод гідротермального синтезу застосовується для виготовлення нановолокон анатазу діаметром 20–100 нм та довжиною 10–100 мкм. У роботі [117] повідомляється про перетворення частинок шаруватого $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ в нанотрубки та наностержні анатазу при термообробці. Катодні матеріали на їх основі продемонстрували питому ємність на рівні 200–300 А·год/кг при кулонівській ефективності 66% (густина струму 0,64 А/г).

Таким чином, для об'ємного анатазу, $x = 0,5$ є найбільш вдалим в якості максимальної електрохімічного введення Li [118-120.]. Крім того дослідження [99, 121-122] виявили, що під час інтеркаляції Li, анатаз зазнає спонтанний поділ фаз в $\text{Li}_{0,01}\text{TiO}_2$ і $\text{Li}_{0,6}\text{TiO}_2$ доменів на масштабі декількох десятків нанометрів. Як показано на рис. 1.18, об'ємний анатаз демонструє плоскі криві напруги, що вказує на класичний двухфазний електрохімічний процес реакції на Li-інтеркаляції /деінтеркаляції. Подібно структурі рутилу, зменшується розмір часток у нано-режимі (< 100 нм) чергуються електрохімічні реакції і реакції Li. Li-взаємодія з наноструктурами з'явилася відхиляючись від явища двофазної рівноваги в об'ємних матеріалах [123].

Зменшення розмірів, поряд з унікальною морфологією також призводить до збільшення потужності протягом 0,5 Li на формульну одиницю через поверхневий заряд обмежується зберігання і різні механізми Li-реакцій, об'ємних матеріалах [124, 125]. Авторами [126] повідомлялось, що перший розряд і заряд потенціалу 340 і 200 А·год/кг, відповідно, для нанотрубок анатазу, які були синтезовані з 10-15 нм зовнішніх діаметрів і довжиною 200-400 нм при відпалі гідротермально синтезованих нанотрубок при 500°C в атмосфері аргону.

В роботі [118] було синтезовано нанотрубки анатазу TiO_2 з зовнішнім діаметром 9 нм і довжиною кілька сотень нм відпалом при 350°C за допомогою гідротермальної обробки протонування нанотрубок титанату. Нанотрубки анатазу показали при першому розряді і заряді ємності 314 і 248 А·год/кг, відповідно, але з активного матеріалу завантаження тільки в 3-4 мг/см². Автори [127] синтезували нанотрубки анатазу з діаметром близько 10 нм і довжиною з 200-400 нм методом гідротермальної обробки. Одновимірні поліморфи TiO_2 , показали потенційне плато на 1,73 і 1,88 В в процесі інтеркаляції та деінтеркаляції Li, а первинна потужність – 290 і 238 А·год/кг при 36 А/кг, відповідно.

В роботі [128] нанотрубки і нано-стрижні анатазу TiO_2 , які були отримані шляхом відпалу суміші $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і нанотрубок анатазу TiO_2 при 300 і 400°C, відповідно. Ці дві наноструктури показали при першому розряді

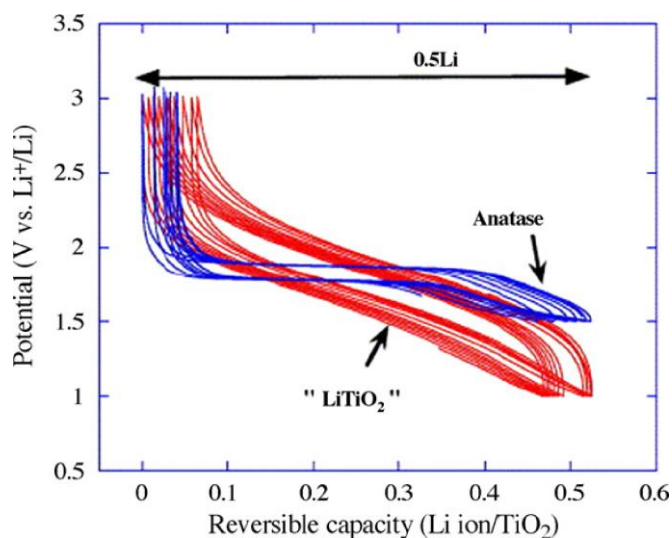


Рис. 1.18. Порівняння між електрохімічною поведінкою рутилу (нано-стрижнів) і анатаза TiO_2 після першого зниження в гальваностатичному режимі з 30 А/кг між 3 і 1 В в 1М LiPF_6 . EC / DMC електроліту при 20°C.

потенціал 296 А·год/кг ($\text{Li}_{0,88}\text{TiO}_2$) та 215 А·год/кг ($\text{Li}_{0,64}\text{TiO}_2$), відповідно (рис. 1.19), в гальваностатичному режимі з 25 А/кг (або приблизно від 1/10С) між 2,5 і 1 В в 1М LiPF_6 EC/DMS ПК електроліту. Необоротна здатність представлена як 14 і 15 % для нанотрубок і нанострижнів анатазу, відповідно. Пропускна здатність нанотрубок 81 %, в порівнянні з 40 % для нанострижнів після 30 циклів. Було встановлено, що висока продуктивність наностержня сильно залежала від густини електрода. Нанострижні з $0,5 \text{ г/см}^3$ ($= 12 \text{ мг/см}^2$) показали, 200 і 160 А·год/кг на 0,5 і 10С ставок, відповідно. На противагу цьому, нанотрубки не показали зниження працездатності при 0,5С або 10С при густині електрода 1,0 або $0,5 \text{ г/см}^3$. При 2 г/см^3 ($= 31 \text{ мг/см}^2$), нанотрубки показали 245 і 185 А·год/кг на швидкості 0,5 і 2С, відповідно. Авторами [128] повідомлялось, що нанопористі нано-стрижні анатазу, які були синтезовані за допомогою подвійної системи евтектики. Цей новий матеріал характеризувався високою питомою площею поверхні з 5 нм розподіл пор за розмірами, формою і звичайних стержнеобразних структур. Нанопориста структура продемонструвала хорошу циклічність при високій швидкості.

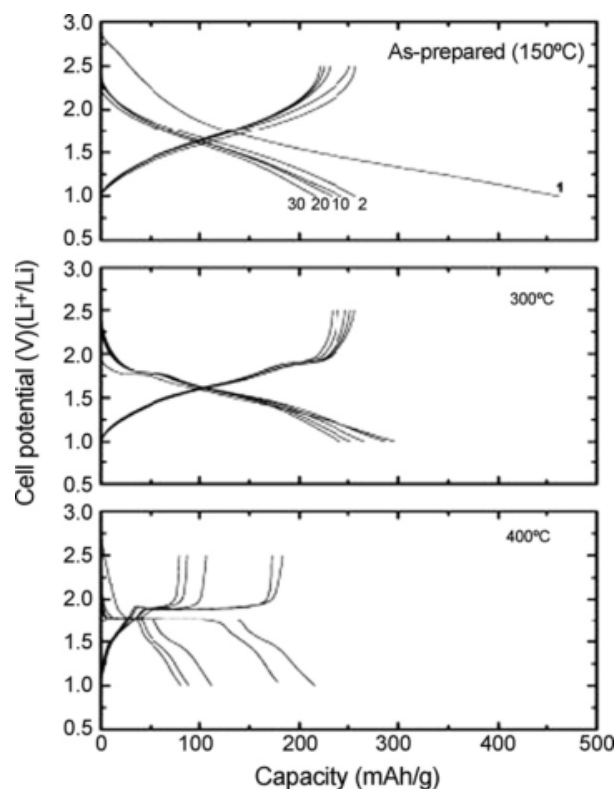


Рис. 1.19. Розряд / зарядні криві вихідного матеріалу (150°C), нанотрубок анатазу, відпалених при 300°C та нанострижнів, відпалених при 400°C між 2,5 і 1 В зі швидкістю 0.1С ($= 25 \text{ А/кг}$) після 1-го, 2-го, 10-го, 20-го, і 30-го циклів [115].

1.5.3. Електродні матеріали на основі брукіту

Li-електрохімічну активність брукіту почали досліджувати нещодавно. Атори [129, 130] повідомили про синтез брукіту шляхом термолізу TiCl_4 при температурі 100°C . Отриману суміш рутил і брукіт розділяли пептизацією в 3М азотної кислоти з подальшим центрифугуванням. Нано-брукіт (10 нм) був протестований як літій-іонний анод, який витримав оборотну потужність $170 \text{ А}\cdot\text{год}/\text{кг}$ більше ніж 40 циклів. Питома ємність брукіта варіювала з розміром частинок, для розміру брукіту 20 і 33 нм витримали 60 і $35 \text{ А}\cdot\text{год}/\text{кг}$ після 50 циклів, відповідно. Крім того, в роботі [131] синтезувано брукіт осадженням сечовини і досліджено брукіт розміром 10-20 нм з мульти-вуглецевих нанотрубок, які демонстрували $160 \text{ А}\cdot\text{год}/\text{кг}$ більш ніж 50 циклів. Li-інтеркаляція / деінтеркаляція спостерігалась в 1,7 і 2,02 В, відповідно, в порівнянні з 1,64 і 2,1 В для анатазу (рис. 1.20).

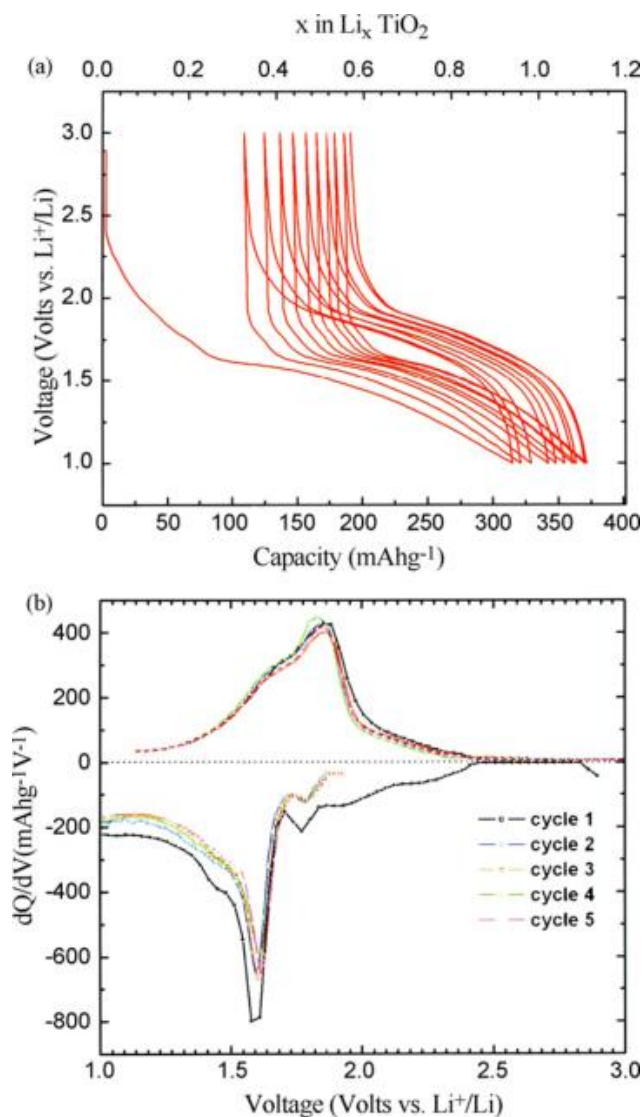


Рис. 1.20. Залежності напруги-ємності брукіту TiO_2 протягом перших 10 циклів (а), проведених в діапазон напруги 1,0-3,0 В на швидкості $C / 10$; відповідна диференційна ємність ділянки протягом перших 5 циклів (б) [131].

Висновки до розділу 1

1. Зроблено послідовний огляд літературних джерел про загальний стан досліджуваної наукової проблеми, обґрунтована актуальність вибору теми.

2. Розглянуто кристалічну і електронну структури та оптичні властивості поліморфних модифікацій діоксиду титану, і проаналізовано причини їх зміни при переході від мікро- до наноструктурованих матеріалів.

3. Проведено аналіз й систематизацію інформації щодо одного з методів отримання нанодисперсного діоксиду титану, а саме гідротермального способу, та узагальнено літературні дані про вплив умов синтезу на його структурні й морфологічні характеристики.

4. Показано, що цілий ряд параметрів (морфологія, розмір часток, фазовий склад, ступінь кристалічності, площа та стан поверхні, електронні властивості і т.д.) безпосередньо впливають на фотокаталітичну активність діоксиду титану. Проте неможливо провести прямої кореляції між фотокаталітичною активністю і властивостями матеріалу.

5. Висвітлено проблематику застосування поліморфних модифікацій діоксиду титану в якості електродного матеріалу електрохімічних джерел струму.

6. Зроблено висновок про неповноту літературних даних щодо умов отримання брукіту та можливості використання його в ролі катодних матеріалів, включаючи композитні сполуки, також проаналізовано шляхи покращення енергоємнісних характеристик ЛДС, сформованих на їх основі, що і викликає необхідність проведення досліджень у даному напрямку.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Особливості отримання нанодисперсного композиту анатаз / брукіт

Існує широкий спектр методів, які дозволяють отримати нанодисперсний діоксид титану як в лабораторних, так і в промислових масштабах. Серед них виділяють: золь-гель метод, золь метод, гідротермальний, темплатний сольвотермальний, міцелярний метод, хімічне осадження з парової фази, сонохімічний метод, мікрохвильовий та ін. Проте саме гідротермальна обробка дозволяє отримати матеріали з наперед заданими, оптимізованими для застосування в певній галузі властивостями. Основною його перевагою є можливість збільшення ступеня кристалічності частинок TiO_2 зі збереженням малих розмірів кристалітів і поверхневих гідроксильних груп [132].

2.1.1. Особливості гідролізу алкоксидів титану

Розглянемо докладно закономірності процесів утворення гідроксиду титану і кристалітів діоксиду титану. Утворення осаду гідроксиду титану при осадженні розбавлених розчинів солей Ti (IV) аміаком або лугом відбувається при кімнатній температурі при рН 1,4, а при 100°C - при рН 0,47. Свіжоосаджений гідроксид титану є сполукою змінного складу з найбільш імовірною формулою $\text{TiO(OH)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (існують і кілька інших точок зору, згідно з якими гідроксиду титану приписують формулу Ti(OH)_4 , TiO(OH)_2 [133, 134]. Основними гідроксокомплексними сполуками Ti(IV) , що знаходяться в рівновазі з осадженою фазою гідроксиду, є Ti(OH)_3^+ і Ti(OH)_2^{2+} .

Мономерні гідролізовані іони існують тільки в дуже розведених розчинах. Перебіг процесів гідролізу та подальшої гідролітичної

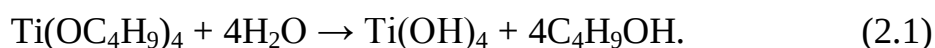
поліконденсації (за рахунок реакцій оляції і оксоляції) призводить до утворення поліядерних гідроксокомплексів титану, про що свідчить повільне зниження рН в ході старіння розчинів і осадження гідроксиду титану. Надалі поліядерні комплекси, що мають знижену розчинність, розростаються до розмірів колоїдних частинок, і система стає гетерогенною [135]. Встановлено, що отримані золь-гель методом частинки гідроксиду титану, що мають сферичну форму і розмір кілька сот нм, складаються з щільно упакованих первинних аморфних часток розміром 2-3 нм [136].

Універсальними прекурсорами при золь-гель синтезі TiO_2 є алкоколяти титану [137, 138]. Їх основною перевагою є відсутність сторонніх катіонів в реакційному середовищі, в той час як молекули спиртів можуть бути порівняно легко видалені промиванням чи термообробкою. Додатковою перевагою є можливість варіювання швидкостями гідролізу і поліконденсації зміною концентрації нуклеофільних агентів. Крім того, реакційну здатність алкоколятів можна варіювати шляхом утворення змішано-лігандних комплексів [139].

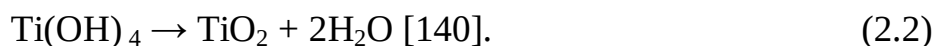
Широке застосування алкоксидів титану в якості прекурсорів призвело до активних досліджень реакцій гідролізу Ti(OR)_4 [138].

Реакції між алкоксидами і водою передбачають етапи гідролізу і конденсації. Під час гідролізу алкоксида реагують з водою з утворенням М-ОН зв'язків. Частково гідролізовані молекули можна зв'язати разом у наступній реакції конденсації, яка відбувається між ОН-групами. Залежно від умов реакції, під час процесу видаляється або спирт, або вода [127, 138].

Першим етапом є гідроліз алкоксидів і формування гідролізованих видів. У разі тетрабутоксиду титану загальна реакція гідролізу має вигляд



Потім утворюється діоксид титану шляхом конденсації гідролізованих видів.



Структура кінцевого продукту після гідролізу і конденсації залежить від температури процесу, концентрації алкоксидів та кількості каталізатора

[137, 141]. Якщо реакція конденсації відбувається одночасно з гідролізом, форма продукту може бути або аморфною, або метастабільною. Основною причиною цього є те, що алкіли інгібують утворення впорядкованих структур [137].

Передбачається, що гідроліз має бути завершений до початку реакції конденсації, якщо мета полягає в тому, щоб підготувати високо упорядковану кристалічну структуру. У такому разі реакція конденсації проходить досить повільно. Ефективний спосіб протікання гідролізу одночасно з відстроченням конденсації засновано на низькому рівні рН обробки [142]. У кислому середовищі швидкість гідролізу прискорюється через протони, які збільшують частковий позитивний заряд або OR групу. [143]. Як наслідок, сили відштовхування між позитивно зарядженими іонами металів або OH груп збільшуються, і гідроксильні групи здатні пристати до іонів металу. Одночасно з підвищенням гідролізу швидкість реакції конденсації сповільнюється через позитивно заряджені поверхні взаємодіючих груп, що відштовхують одна одну. Було широко вивчено залежність цього процесу від температури [137, 143, 144].

Наслідком швидкого гідролізу і повільної конденсації є впорядкована структура, що формується безпосередньо з розчину при низькій температурі. Очевидною перевагою цього процесу в порівнянні зі звичайним методом є можливість отримання кінцевої кристалічної структури без процесу прожарювання при високій температурі [145].

Реакції переносу заряду потребують окислювання групи (H_2O і OH), щоб передати електрони до дірок у фотокаталітичних окислювально-відновних реакціях. У результаті перенесення електронів, формуються потужні окислювачі, тобто гідроксильні радикали [69].

У гомогенному розчині, концентрація алкоксидів і концентрація води впливають на формування частинок і розподіл часток за розмірами [146]. Підвищення концентрації алкоксидів і вмісту води та зменшення концентрації поверхнево-активної речовини полегшують утворення частинок.

На можливість керування фазовим складом гідратованого діоксиду титану, отриманого гідролізом тетрабутоксиду титану зміною ступеня кислотності реакційного середовища, вказано в роботі [147]. Авторами [148] експериментально встановлено яким чином формування певної фази залежить від значення рН рекреаційного середовища:

рутил	→ анатаз-брукіт-рутил	→ анатаз-брукіт	→ брукіт	→ анатаз-брукіт
pH < 0,25	0,4-0,58	0,75-0,9	1,1-1,32	1,68.

Кристалічна структура кінцевого продукту залежить від концентрації азотної кислоти в розчині [147]. Використання азотної кислоти прискорює гідроліз, але сповільнює реакцію поліконденсації. Водночас, присутність азотної кислоти підвищує агрегативну стійкість виникаючої дисперсної системи і попереджає агрегацію частинок [149].

Зменшення розмірів кристалітів обох поліморфів при зниженні температури гідролізу та термообробки інтерпретується як наслідок наявності на поверхні матеріалу хемосорбованих ОН-груп, наявність яких гальмує ріст зерен.

У більшості випадків, як початковий етап гідротермального синтезу TiO_2 , застосовується золь-гель підхід [46, 49]. Зокрема, автори [49] золь-гель методом отримували аморфний $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, з наступною кристалізацією в гідротермальних умовах. Варіюючи умови обробки, було отримано різні поліморфні модифікації TiO_2 чи їх суміші. Такий підхід було застосовано і в рамках даної дисертаційної роботи. В якості прекурсору діоксиду титану було використано тетрабутоксид титану, продукти гідролізу якого піддавались гідротермальній обробці. Визначальними факторами застосованих методик стало значення рН реакційного середовища: в першій методиці гідроліз проходив у кислому середовищі, в той час як у другій – в лужному.

2.1.2. Застосування гідротермальної обробки продуктів гідролізу прекурсорів в умовах кислого реакційного середовища

Перший етап синтезу діоксиду титану передбачав гідроліз тетрабутоксиду титану в суміші безводного етанолу, азотної кислоти та дистильованої води. Готувався розчин тетрабутоксиду титану в безводному етанолі (кінцеве значення $\text{pH} = 4$). Паралельно готувався водний розчин етанолу, азотної кислоти та PEG300 (кінцеве значення $\text{pH} = 0,9$), який по краплях додавався до розчину тетрабутоксиду титану за умови інтенсивного перемішування. Кінцеве значення pH реакційного середовища дорівнювало 0,9. Об'ємне співвідношення компонент становило $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{PEG300} = 1 : 15 : 0,3 : 4 : 0,004$. При плануванні експерименту були застосовані результати роботи [150].

Отриману суміш перемішували впродовж 2 годин до формування осаду. Регулюючим фактором була концентрація азотної кислоти, яка прискорювала гідроліз, водночас уповільнюючи реакцію поліконденсації. Низькі значення pH реакційного середовища підвищували агрегативну стійкість золю.

На другому етапі було застосовано два варіанти продовження синтезу. У першому випадку осад відокремлювали від маточного розчину центрифугуванням і повторно диспергували в етанолі, щоб мінімізувати агрегацію частинок. У другому випадку проводилася його гідротермальна обробка: початковий розчин, що містить аморфний осад, поміщався в автоклав з тефлоновим покриттям та витримувався при температурі 160°C впродовж 5 годин. Після гідротермальної обробки суспензію центрифугували; відокремлений матеріал промивали етанолом і сушили при температурі $60\text{--}70^\circ\text{C}$.

Таким чином було отримано дві серії зразків: система А (матеріали, отримані за умови гідротермальної обробки) та система В (матеріали, отримані за умови прямого осадження золю).

2.1.3. Застосування гідротермальної обробки продуктів гідролізу прекурсорів в умовах лужного реакційного середовища

При плануванні експерименту були застосовані результати роботи [66], згідно якої 15,6 мл тетрабутоксиду титану гідролізували у 136 мл $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на протязі 10 хв при температурі 25°C , доки не утворився білий осад. рН рекреаційного середовища становив 13,5. До отриманої суміші додавали кристалічний NaCl, так, щоб полярність розчину становила 0 М; 0,17 М; 0,25 М та 0,5 М NaCl (зразки S0, S1, S2 та S3, відповідно). Розчин поміщали в автоклав з тефлоновим покриттям. Гідротермальна обробка проходила при температурі 180°C протягом 24 год, тиск всередині системи становив 2 МПа. Після гідротермальної обробки суспензію центрифугували; відокремлений матеріал двічі промивали дистильованою водою і сушили при температурі 80°C протягом 15 год. Прямий гідроліз тетрабутоксиду титану в аміачній воді призводить до утворення аморфного титанату, який потім переходить в анатаза або брукіт за допомогою гідротермальної обробки. Процес перетворення в значній мірі залежить від концентрації NaCl. За відсутності хлориду натрію, є тільки іони H^+ і NH_4^+ в прошарку титанату, які виринаються у вигляді H_2O або $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в процесі гідротермальної обробки і супроводжують фазовий перехід титанату в анатаз [63]. У присутності NaCl, чужерідні катіони будуть замінені в прошарку титанату. Іони Na^+ можуть стабілізувати титанат і сприяти формуванню брукіту [65]. Іони амонію легко реагують з водою з утворенням аміаку, який мало впливає на фазовий перехід титанату і результати будуть аналогічні до отриманих за відсутності хлориду натрію. У присутності більш високої концентрації NaCl буде відбуватися затримка з утворенням брукіту. З іншого боку, фаза анатазу TiO_2 завжди присутня у зразку, отриманому при низькій концентрації NaCl ($< 0,5 \text{ М}$). Після того, як формується анатаз, він вже не буде перетворюватися в брукіт в процесі гідротермальної обробки.

2.2. Застосування методу рентгеноструктурного аналізу для дослідження нанодисперсного діоксиду титану

В основі рентгеноструктурного аналізу лежить явище дифракції рентгенівських променів на кристалічній решітці речовини. Дифракція рентгенівських променів в діапазоні кутів від 20° до 400° дає інформацію щодо ступеню кристалізації зразку, присутності конкретної фази в елементарній пробі, яка визначається положенням і формою профілю дифракційних рефлексів.

Проведення рентгеноструктурного аналізу з отриманням дифрактограм було здійснено за допомогою застосуванням дифрактометра ДРОН-4-07 з фокусуванням рентгенівських променів за схемою Бреґґа-Брентано у випромінюванні мідного аноду ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) та Ni-фільтром. Аналіз кристалічної структури діоксиду титану проводився з використанням JCPDS бази даних [151].

Аналіз дифракції рентгенівських променів, як правило, використовується для підтвердження присутності брукіту у зразку. Як показано на рис. 2.1, про присутність брукіту в рентгенограмі чітко свідчить наявність (121) піка на $2\theta = 30,81^\circ$. Принаймні, для інтерпретації дифрактограми потрібно враховувати, що основний (101) дифракційний пік анатазу на $2\theta = 25,28^\circ$ перекриває (120) і (111) піки брукіту на $2\theta = 25,34^\circ$ і $25,69^\circ$, відповідно, так що, чисті зразки брукіту можуть являти собою суміш анатазу і брукіту.

Ідеально брукіт має співвідношення інтенсивностей $I^{(121)}_{\text{brookite}} / I^{(120)}_{\text{brookite}} \sim 0,9$ (JCPDS N: 29-1360), але багато із заявлених чистих порошків брукіту в літературі показують коефіцієнти значно нижчі, ніж це значення [152]. Це не обов'язково означає присутність анатазу синтезованого при низьких температурах, часто ледь кристалічний і скоригований коефіцієнт може бути легко отриманий шляхом випалу при відносно високих температурах. З іншого боку, незвичайний один (121) пік був знайдений для плівки, що не містить ні анатазу, ні рутилу, отриманої за допомогою модифікованого золь-

гель методу [153]. Авторами [154] було використано один характерний пік анатазу на $2\theta = 62,57^\circ$, що не перекривається з будь-яким дифракційним піком брукіту, для підтвердження існування анатазу.

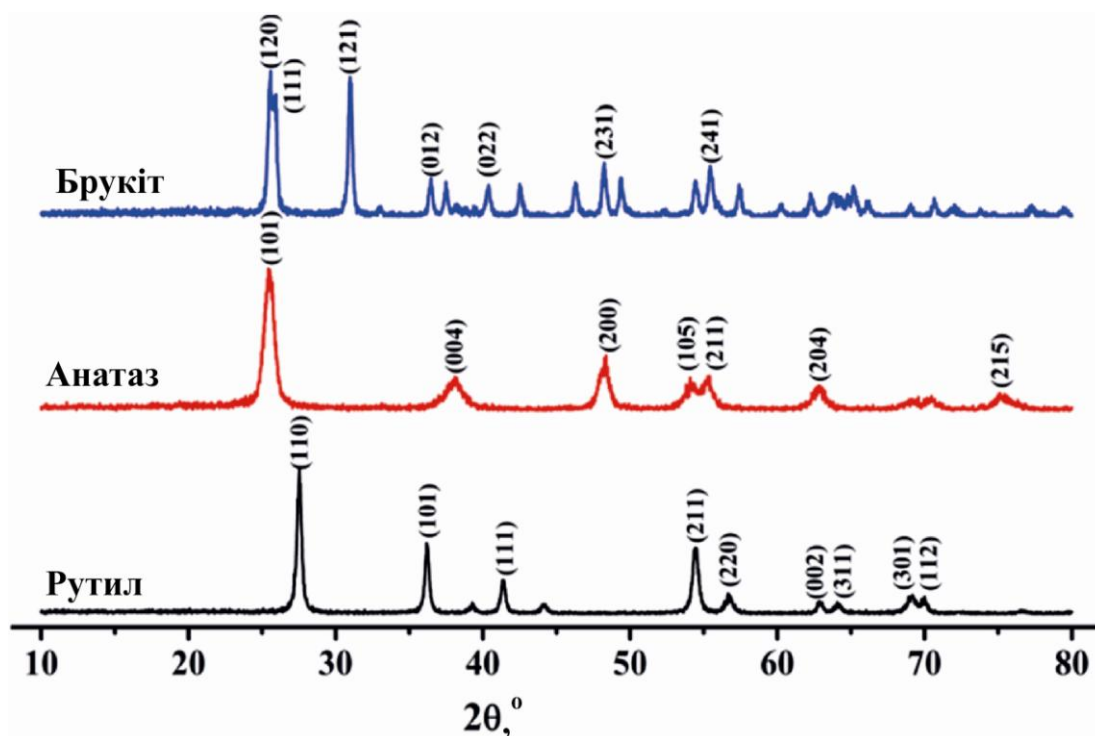


Рис. 2.1. Аналіз дифракції рентгенівських променів моделі анатазу, рутилу та брукіту [155].

Рентгенографічний фазовий аналіз відіграє важливу роль у визначенні кристалічної структури та кристалічності, а також при оцінці розміру часток за рівнянням Шеррера [156]:

$$\frac{K}{\lambda \sin^2 \theta_0} = \frac{1}{D}, \quad (2.3)$$

де λ – довжина хвилі рентгенівських променів, D – ширина піку на половині висоти, θ_0 – кут дифракції. Розмір кристалітів згідно дифракційної картини визначається шляхом вимірювання уширення конкретного піку, пов'язаного з певним плоским відображенням зсередини елементарної комірки кристала. Воно знаходиться в оберненій залежності від півширини індивідуаль-

ного піку, чим більше уширення піка, тим більший розмір кристалітів. Періодичність окремих доменів кристалітів підсилює дифракцію рентгенівських променів, в результаті чого виходить високий вузький пік. Якщо кристали розташовані випадковим чином або мають низький ступінь періодичності, то в результаті виходить широкий пік. Як правило, це відноситься до збірних наноматеріалів. Таким чином, очевидно, що півширина дифракційного піку пов'язана з розміром наноматеріалів [157, 158].

2.3. Дериватографічні дослідження нанодисперсного діоксиду титану

Найбільш поширеними методами вивчення термічних властивостей твердих матеріалів в даний час є: термогравіметричний аналіз (ТГ / TGA) та диференціальний термічний аналіз (ДТА / DTA), які частіше застосовуються синхронно.

Термодериватографічні дослідження отриманих матеріалів здійснювалися за допомогою термічного аналізатора STA 499 F3 JUPITER в діапазоні температур 20-800°C із оптимальною швидкістю лінійного нагріву 5 °C/хв. Енергії активації розраховувалися на основі аналізу кривих ДТА з застосуванням методики [159].

Термічний аналіз дозволяє отримати ряд корисних відомостей про процеси, що відбуваються з матеріалом при нагріванні, таких як питома теплота ендотермічних та екзотермічних ефектів, кількість рідин і газів, що виділяються в процесі термолізу, температури фазових переходів і плавлення [160-162]. Найбільш повне дослідження термічного розкладання пероксокомплексу титану описано в роботі [163]. Методом термічного аналізу, поєднаного з мас-спектрометрією, встановлено, що розкладання прекурсору на основі цитратопероксокомплексу титану в атмосфері повітря відбувається в п'ять ступенів, в інертній атмосфері – в 3 ступені (рис. 2.2).

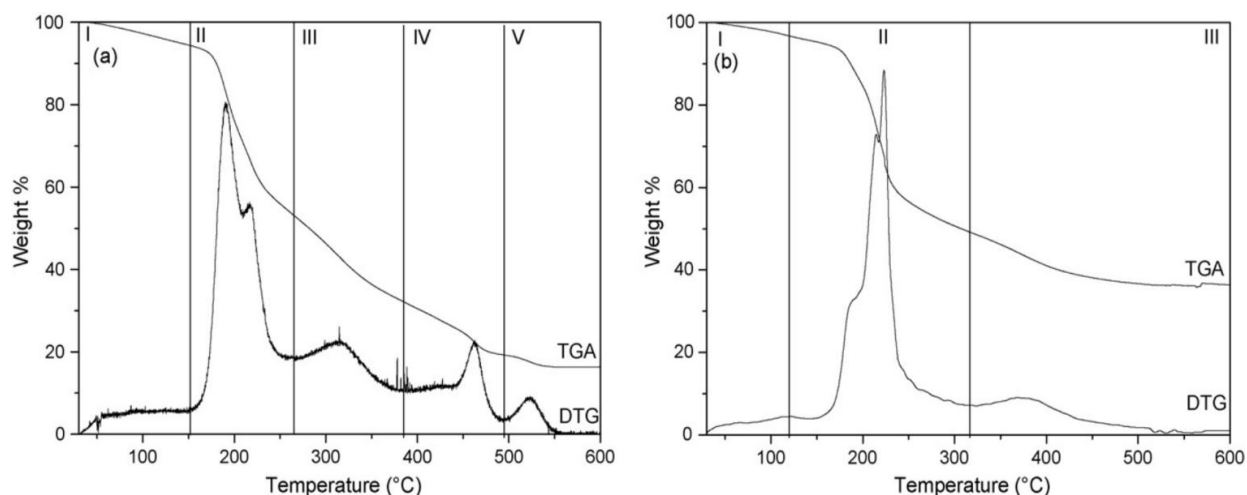


Рис. 2.2. Результати термогравіметричного та диференціально-термічного аналізу матеріалу, отриманого розкладанням прекурсору на основі цитратопероксокомплексу титану в атмосфері повітря (а) та в інертній атмосфері (b) [163].

За даними мас-спектроскопії на першому місці, в районі 100°C, видаляється адсорбована вода. На другий, близько 200°C, частково руйнується органічна складова матриці гелю. Виділення CO₂ в даному випадку відноситься до реакції декарбоксилації цитратного ліганда, а не до процесу горіння, тому що виділення CO₂ також помітно на термолітичній кривій, записаній в інертній атмосфері. Крім того, в даному інтервалі температур видаляється надлишковий аміак, який був використаний при синтезі комплексу, у вигляді NH³⁺ і амідних фрагментів. Цікавим фактом є те, що деструкція органічної складової комплексу триває до 310°C, хоча відомо, що лимонна кислота за даних умов розкладається повністю при температурі 250°C. Тому автори статті припускають, що третю ділянку деструкції цитратопероксокомплексу титану слід віднести до розкладання лігандів, з які безпосередньо координують атоми титану. В останні 2 етапи залишкові фрагменти органічного залишку руйнуються при температурах 460 і 520°C. У порівнянні з термічним розкладанням комплексу на повітрі при деструкції комплексу в інертній атмосфері очевидно, що цитратні ліганди не згоряють повністю навіть при температурі 600°C [164].

2.4. Адсорбційна порометрія як метод вивчення морфологічних особливостей діоксиду титану

Для дослідження структурно-адсорбційних характеристик застосовувався метод адсорбції азоту при температурі -196°C (сорбметр Quantachrome Autosorb Nova 2200e). Загальну питому площу поверхні $S_{\text{пит}}$ розпраховували за допомогою методу БЕТ (метод Брунауера, Емміта та Тейлора) [165].

Для розрахунку $S_{\text{пит}}$ використовується рівняння, що пов'язує цю величину з кількістю молей сорбату, що заповнює мономолекулярний адсорбційний шар a_m – площею, яку займає молекула сорбату в адсорбційному шарі ω , і числом Авогадро N_A .

$$S_{\text{пит}} = a_m \cdot \omega \cdot N_A. \quad (2.4)$$

Величину a_m визначають за допомогою рівняння ізотерми сорбції, отриманого Брунауером, Емметом і Теллером (рівняння BET):

$$a = \frac{a_m \cdot C \cdot P / P_0}{1 - P / P_0 + (C - 1) \cdot P / P_0}, \quad (2.5)$$

де a – рівноважна кількість молей сорбованої речовини 1 г сорбенту, P/P_0 – відносний тиск пари, C – константа БЕТ, що відноситься до енергії адсорбції у першому адсорбованому шарі і, отже, її значення є показником взаємодії адсорбент/адсорбат.

Для розрахунку величини a_m рівняння БЕТ перетворюють і використовують в лінійному вигляді:

$$\frac{P / P_0}{a(1 - P / P_0)} = \frac{1}{a_m \cdot C} + \frac{C - 1}{a_m \cdot C} \cdot (P / P_0). \quad (2.6)$$

Лінійна залежність (рис. 2.3) зберігається в області P/P_0 від 0 до 0,4. Тангенс кута нахилу прямої рівний $\frac{C-1}{C}$, а відрізок, який відсікається на осі ординат – $\frac{1}{a_m \cdot C}$. Розв'язавши два рівняння з двома невідомими, отримуємо відношення для шуканої величини a_m :

$$a_m = \frac{1}{S + i}. \quad (2.7)$$

Площу, яку займає одна молекула сорбату в адсорбційному шарі ω , розраховують за рівнянням, виведеним у припущенні, що молекули мають форму кулі і найбільш компактну упаковку в адсорбційному шарі:

$$\omega = 4 \cdot 0,866 \left(\frac{M_{\text{cor}}}{4\sqrt{2} \cdot \rho \cdot N_A} \right), \quad (2.8)$$

де M_{cor} - молекулярна маса сорбата, ρ - густина сорбата.

Рівняння виведено для сорбентів, в порах яких процес сорбції супроводжується явищем капілярної конденсації. Для таких сорбентів ізотерма сорбції має типовий S-подібний вигляд з сорбційним гістерезисом.

Азот – найбільш поширений газ, який використовується для визначення площі поверхні, оскільки він показує проміжні значення для константи C для більшості твердих поверхонь, запобігаючи локальній адсорбції. Оскільки було показано, що константа C впливає на величину площі поперечного перерізу адсорбата, доступний діапазон значень константи для азоту дозволяє зробити розрахунок площі поперечного перерізу виходячи з властивостей рідкого азоту. Для гексагонального щільного моношару азоту при -196°C площа поперечного перерізу A_{cs} становить $16,2 \text{ \AA}^2$.

Результатом аналізу є графік ізотерм сорбції. Для розрахунку питомої поверхні, використовується теорія BET. Знаючи питому поверхню досліджуваного нанопорошку, можна розрахувати середній діаметр наночастинок, ви-

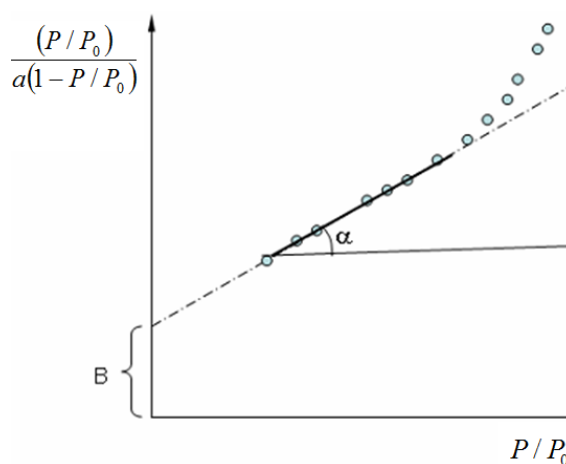


Рис. 2.3. Ізотерма сорбції в координатах рівняння BET.

ходячи з припущення про те, що наночастинки мають сферичну форму. Розрахунок здійснюється за формулою:

$$d = \frac{6}{S_{\text{пит}} \cdot \rho}, \quad (2.9)$$

де d – середній розмір часток; ρ – густина зразка; $S_{\text{пит}}$ – величина питомої площі поверхні.

2.5. Особливості застосування методу оптичної спектроскопії для дослідження електронних властивостей діоксиду титану

Власне або фундаментальне поглинання світла у напівпровідниках є характеристичним для речовини, оскільки воно визначається зонною структурою матеріалу і обумовлене переходами електронів з валентної зони у зону провідності в результаті поглинання ними фотонів, енергія яких перевищує ширину забороненої зони. Спектр оптичного поглинання для напівпровідникових матеріалів є безперервною кривою, яка стрімко спадає в області великих довжин хвиль (рис. 2.4).

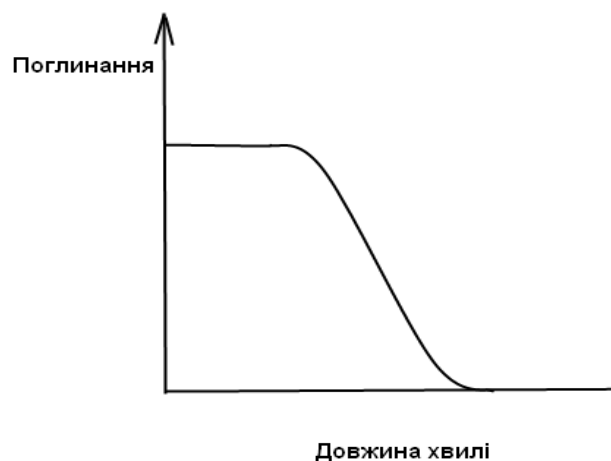


Рис. 2.4. Спектр власного поглинання напівпровідником.

При падінні світлового пучка інтенсивністю на поверхню шару напівпровідника товщиною , частина його відбивається на границі розділу повітря /напівпровідник (– френелевський коефіцієнт відбиття), а решта проходить всередину напівпровідника. По мірі поширення всередині шару інтенсивність світла експоненціально зменшується, згідно закону Бугера-Ламберта, і після часткового відбивання світла на другій межі розділу напівпровідник/повітря з шару виходить світловий потік, інтенсив-

ність якого визначається виразом (рис. 2.5):

$$I = I_0 \exp(-D), \quad (2.10)$$

де D – оптична густина шару товщиною d , R – коефіцієнт поглинання напівпровідника.

Для обчислення коефіцієнта поглинання напівпровідника при нормальному падінні нехтуючи інтерференцією променів, які виходять можна використовувати два вирази.

У разі, коли оптична густина зразка $D \ll 1$, інтенсивність світлового потоку, який пройшов крізь цей зразок, буде сумою інтенсивностей всіх складових його компонентів. Коефіцієнт пропускання зразка можна оцінити як:

$$T = 1 - R - D. \quad (2.11)$$

У випадку, коли $D \gg 1$, справедливим стає вираз

$$T = 0. \quad (2.12)$$

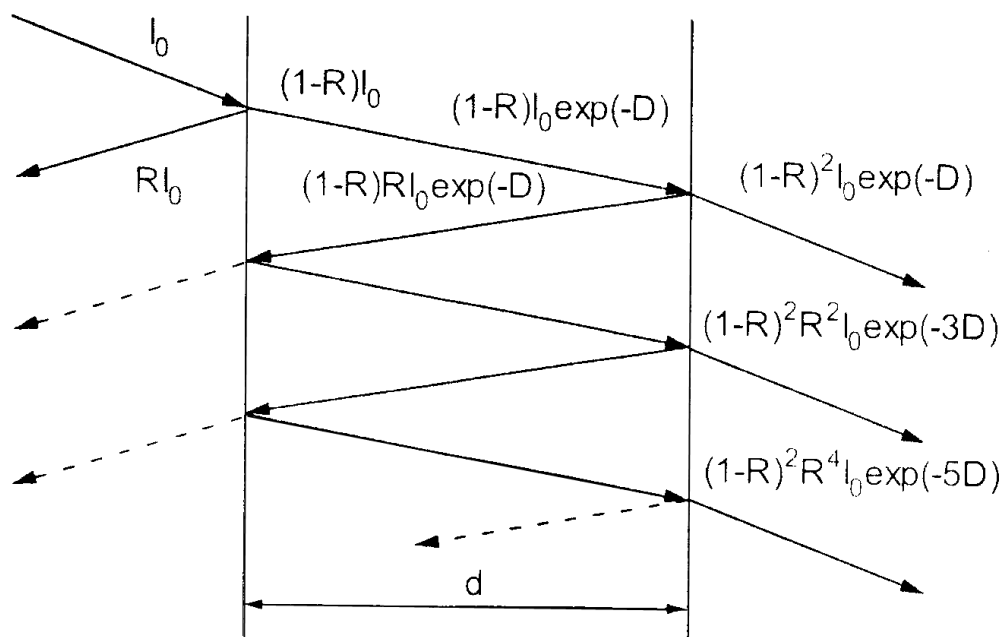


Рис. 2.5. Спектр власного поглинання електро-магнітного випромінювання напівпровідником.

Коефіцієнт поглинання світла з частотою ω при прямих міжзонних переходах визначається ймовірністю такого переходу і числом станів в

валентній зоні і зоні провідності, розділених енергетичною відстанню . Очевидно, що при прямих переходах кожному стану у валентній зоні з даним значенням хвильового вектора відповідає тільки один стан в зоні провідності з тим самим значенням , тобто при переході енергія електрона в валентній зоні і енергія електрона в зоні провідності однозначно визначаються енергією фотона .

Якщо ймовірність переходу не залежить від енергії, то коефіцієнт поглинання світла для прямих міжзонних переходів дорівнює:

$$\dots \quad (2.13)$$

Таким чином, власне міжзонне поглинання буде мати місце, якщо енергія фотона перевищує ширину забороненої зони, тобто власне поглинання має суцільний спектр, довгохвильова межа якого визначається умовою:

$$\dots \quad (2.14)$$

Вираз (2.13) справедливий для дозволених переходів, які мають місце, якщо хвильові функції валентної зони і зони провідності визначаються станами атомів, для яких орбітальні квантові числа відрізняються на одиницю.

Для коефіцієнта поглинання світла в разі забороненого прямого міжзонного переходу може бути отримано вираз, аналогічний (2.13):

$$\dots \quad (2.15)$$

Таким чином, довжина хвилі , відповідна границі власного поглинання дозволяє визначити ширину забороненої енергетичної зони, а залежність коефіцієнта поглинання від частоти поблизу краю власного поглинання – тип оптичного переходу: для дозволеного переходу , для заборонених – .

Оптичні спектри поглинання у видимому діапазоні отримувалися за допомогою спектрометра ULAB 102 UV при кімнатній температурі.

2.6. Особливості дослідження фото каталітичної активності у процесах деструкції органічних барвників за участю діоксиду титану

Гетерогенні фотокаталітичні власності TiO_2 добре описуються в [69, 73, 166]. Фотокаталітична деградація органічних забруднюючих речовин TiO_2 підтвердила відмінне застосування матеріалу [167]. Деградація різних органічних барвників і порівняння швидкості деградації являється зручним способом вивчити ефективність каталітичного матеріалу [168-170].

Механізм утворення фотоактивної поверхні каталізатора включає утворення дірок у валентній зоні () і електронів у зоні провідності () за рахунок поглинання фотона енергії, яка більша або дорівнює ширині забороненої зони напівпровідника (для TiO_2 ширина забороненої зони дорівнює: для рутилу — 3,0 еВ, для анатазу — 3,2 еВ, для брукіту — 3,3 еВ) [171]. При цьому дірки сприяють утворенню гідроксидних радикалів і окисненню органічних сполук, а електрони — утворенню супероксидних радикалів і реакціям розкладання та окиснення [172]. Отже, фотокаталітична активність напівпровідникових структур (зокрема, TiO_2) характеризується гідроксидними і супероксидними радикалами, які отримуються за реакціями [173]:



де ЗП — зона провідності, ВЗ — валентна зона.

Схематично механізм фотоактивації напівпровідникової частинки ультрафіолетовим випромінюванням зображено на рис. 2.6. Далі утворені гідроксидні та супероксидні радикали вступають у реакції з органічними поліютантами, і відбувається окиснення останніх. Загальну схему фотокаталітичної деградації органічних поліютантів можна зобразити у вигляді:

органічні поліютанти

Проміжні продукти $\rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

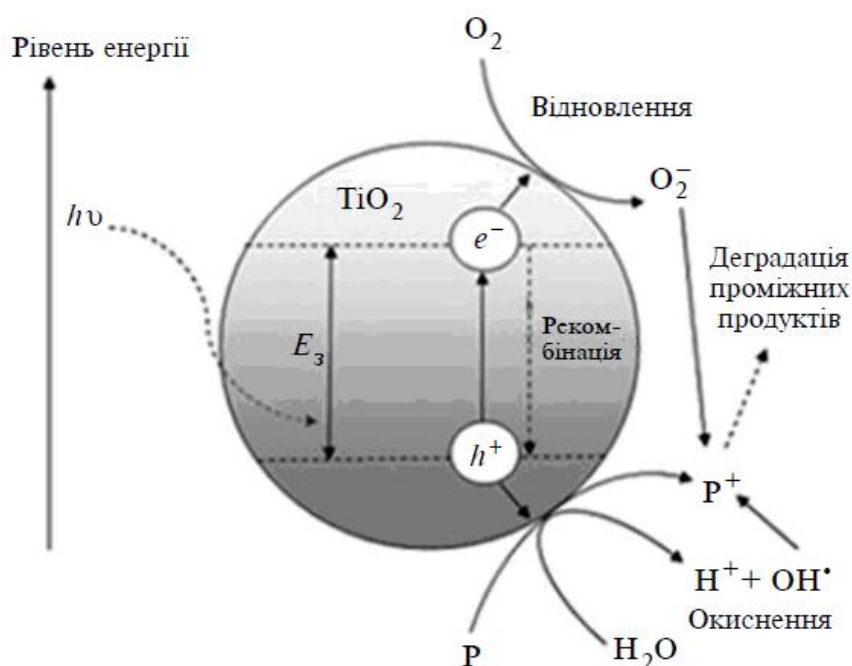


Рис. 2.6. Схематичне зображення механізму фотоактивації і фотокаталізу на поверхні TiO_2 [69]: P — політанти, E_3 — ширина забороненої зони.

Таким чином, перебіг фотокаталітичного окиснення органічних політантів відбувається за такими стадіями.

1. Перенесення маси органічного політанта з рідкої фази до поверхні TiO_2 .
2. Адсорбція органічного політанта на фотонактивовану поверхню TiO_2 (активація поверхні енергією фотонів відбувається одночасно з 1 і 2-ю стадіями).
3. Фотокаталітичні реакції на поверхні TiO_2 .
4. Десорбція продуктів (у т.ч. і проміжних) з поверхні TiO_2 .
5. Масоперенос продуктів у водне середовище.

Як видно з наведеного механізму, для ефективного проведення фотокаталітичного процесу у видимому діапазоні світла TiO_2 повинен мати високу питому площу поверхні (з метою підвищення ефективності адсорбції органічних сполук), малі розміри частинок (для зменшення рекомбінації електронів і дірок), а також меншу ширину забороненої зони.

Фотокаталітичну активність синтезованих матеріалів визначали по реакції фотодеградації метиленового синього. Вибір метиленового синього в якості модельного об'єкта зумовлений тим, що він належить до класу азобарвників, які досить широко застосовуються в промисловості і присутні у промислових стоках. Фотокаталітичну активність визначали наступним чином. 60 мг порошку TiO_2 додавали до 100 мл розчину МБ (15 мг/л) і перемішували магнітною мішалкою в темряві на протязі 30 хв для встановлення рівноваги адсорбції / десорбції. Потім суспензію піддавали впливу УФ-випромінювання при постійному перемішуванні. Перед проведенням експерименту УФ-лампу прогрівали протягом 30 хв для стабілізації її спектральних характеристик. Кожні 0, 5, 10, 20, 30,...200 хв відбирали аліквоти (4 мл), які потім центрифугували на протязі 20 хв при 8000 об/хв для відділення TiO_2 . Концентрацію барвника визначали за допомогою спектрометра ULAB 102 UV по інтенсивності максимуму поглинання, користуючись градуйованим графіком.

2.7. Методи дослідження електрохімічних властивостей діоксиду титану

Літієві джерела струму є одним з найбільш ефективних способів зберігання енергії, що дозволяє досягти найбільшої густини енергії. Літієва електрохімічна комірка складається з анода і катода, розділених електролітом. Робота літієвої батареї заснована на принципі «розгойдується крісла». Коли батарея заряджена, іони літію зосереджені на аноді і мають високий хімічний потенціал. Під дією різниці потенціалів на аноді (високий потенціал) і катоді (низький потенціал) відбувається процес розрядки батареї – іони літію покидають анод і переміщуються на катод. При повторній зарядці іони літію повертаються на анод під впливом прикладеної зовнішньої напруги. Транспорт електронів здійснюється по зовнішньому контуру (рис. 2.7). Роль електроліту полягає в ефективному транспортуванні іонів літію між анодом і като-

дом і повному запобіганні перенесення електронів. Електроліт може бути рідким, склоподібним або твердим.

Дослідні макети електрохімічних джерел на основі гальванічної пари металічний літій | катод складали у рукавичному боксі з аргоном, де вміст

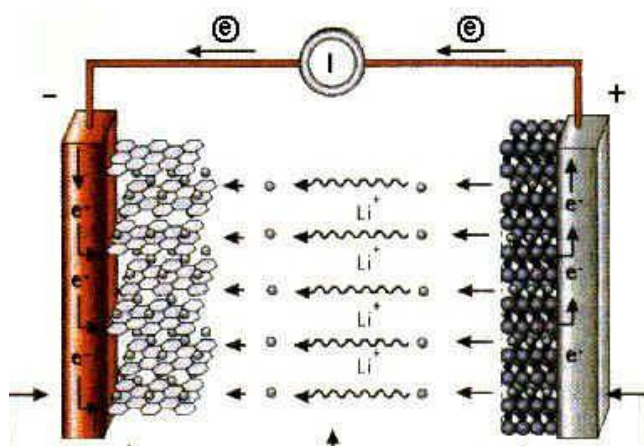


Рис. 1.2. Принципова схема ЛДС.

парів води і кисню не перевищували 5 ppm. Катодну суміш отримували змішуючи порошок діоксиду титану, ацетиленову сажу (як струмопровідну добавку) та в'язучу речовину PVdF у масовому співвідношенні 85 :10 :5 (мас. %), яку наносили на підкладку, сформовану з терморозширеного графіту. Тестування зібраних елементів проводилось на автоматичному 8-канальному стенді «Tionit» з комп'ютерним керуванням в гальваностатичному та потенціодинамічному режимах за допомогою програмного забезпечення "Multi Cycle".

Циклічна вольтамперометрія полягає в накладенні на електрохімічну комірку трикутної розгортки постійної напруги і вимірі постійного струму як функції прикладеної напруги. Метод дозволяє вивчати як пряму, так і зворотну стадію окислювально-відновної реакції [174].

Циклічна вольтамперометрія дозволяє досліджувати кінетику електрохімічних реакцій на поверхні робочого електроду, при умовах коли потенціал збільшується від початкового до кінцевого значення і потім повертається назад при сталій швидкості зміни потенціалу, при цьому реєструється струм на електроді. Результуюча крива – вольтамперограма, являє собою залежність струму, який протікає на електроді від потенціалу і дає інформацію про швидкість електродних реакцій. Залежність переносу заряду під час реакції від швидкості сканування дає можливість кількісного аналізу електрохімічних процесів на електроді. Швидкість сканування напруги в потенціодинамічно-

му режимі може змінюватись від кількох до сотень . Електрохімічна реакція, що відбувається на електроді при характерному для цієї реакції потенціалі на вольтамперограмі відображається у вигляді пікового росту струму; ширина і висота піку для даного електрохімічного процесу залежить від швидкості сканування, концентрації носіїв заряду в електроліті і матеріалі електрода. Протікання електрохімічної реакції на електроді, а отже і формування піку на вольтамперограмі визначається процесами адсорбції іонів на поверхні електрода їх дифузії в структуру матеріалу та окисно-відновних реакцій, які відбуваються за участі дифундованих іонів, тобто електрохімічна реакція може відбуватись під впливом фарадеївських або нефарадеївських процесів.

Фарадеївські процеси відбуваються без адсорбції іонів на поверхні електрода і пов'язані з переносом електронів через границю розділу метал/електроліт, в результаті чого відбувається окисно-відновна реакція, при якій кількість перенесеного заряду пропорційна числу молів перетвореного реагенту. Окисно-відновна реакція може бути представлена у вигляді . Обчислення заряд/розрядної ємності в потенціодинамічному режимі здійснювалось на основі наступної методики. Питома ємність в процесі заряду (розряду) визначається перенесенням через комірку за одиницю часу зарядом при одиничній зміні прикладеної напруги:

$$\frac{dQ}{dU} = \frac{I}{v}, \quad (2.20)$$

де I – величина сили струму в процесі заряду (розряду), v – швидкість сканування. Площа петлі , яка обмежується кривими заряду та розряду, визначатиме корисну потужність в результаті циклу заряд-розряду:

$$P = \frac{1}{2} \oint I dU. \quad (2.21)$$

Таким чином, знаючи потужність циклу (площу петлі) заряд /розряду можна визначити зарядову та розрядну ємність комірки:

$$C = \frac{A}{(U_2 - U_1)S} \quad (2.22).$$

Висновки до розділу 2

1. Підібрано комплекс експериментальних методів дослідження фізико-хімічних властивостей синтезованого діоксиду титану, які дають повну інформацію про кристалічну структуру і поведінку електрохімічних джерел живлення з електродами на основі отриманих сполук.

2. Розроблено методику та оптимізувано технологічні умови отримання нанодисперсного композиту анатаз / брукіт методом гідротермальної обробки з можливістю контролю фазового складу матеріалу, морфології і розміру частинок.

3. Здійснено детальний опис методу рентгенофазового аналізу для вивчення структурних властивостей нанодисперсних поліморфних модифікацій діоксиду титану.

4. Представлено основи методу оптичної спектроскопії для вивчення електронної структури дисперсних напівпровідникових матеріалів.

5. Описано метод адсорційної порометрії для вивчення морфологічних особливостей ультрадисперсних та нанопористих матеріалів.

6. Описано методику дослідження фотокаталітичної активності у процесах деструкції органічних барвників за участю діоксиду титану.

7. Проаналізовано метод циклічної вольтамперометрії як основну методику для дослідження електрохімічних систем на основі синтезованих матеріалів, зокрема вивчення процесів що відбуваються.

РОЗДІЛ 3

СТРУКТУРНІ ТА МОРФОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОДИСПЕРСНОГО КОМПОЗИТУ АНАТАЗ / БРУКІТ

3.1. Структурні та морфологічні характеристики діоксиду титану, синтезованого методом гідролізу тетрабутоксида титану в кислому середовищі

Дериваграфічний аналіз матеріалів системи В та системи А отриманих прямим осадженням та гідротермальною обробкою продуктів гідролізу тетрабутоксида титану, відповідно, дозволив визначити температурні межі фазових перетворень, що відбуваються при їх відпалі в діапазоні температур 20 - 800°C.

Для матеріалу системи А втрата маси в температурному діапазоні 52-770°C (рис. 3.1) становила близько 18,5 %. Основний етап втрати маси (близько 7,7 %) завершується при температурі близько 160°C і відповідає дегідратації матеріалу. Процес має ендотермічний характер з максимумом поглинання тепла в околі температури 102°C.

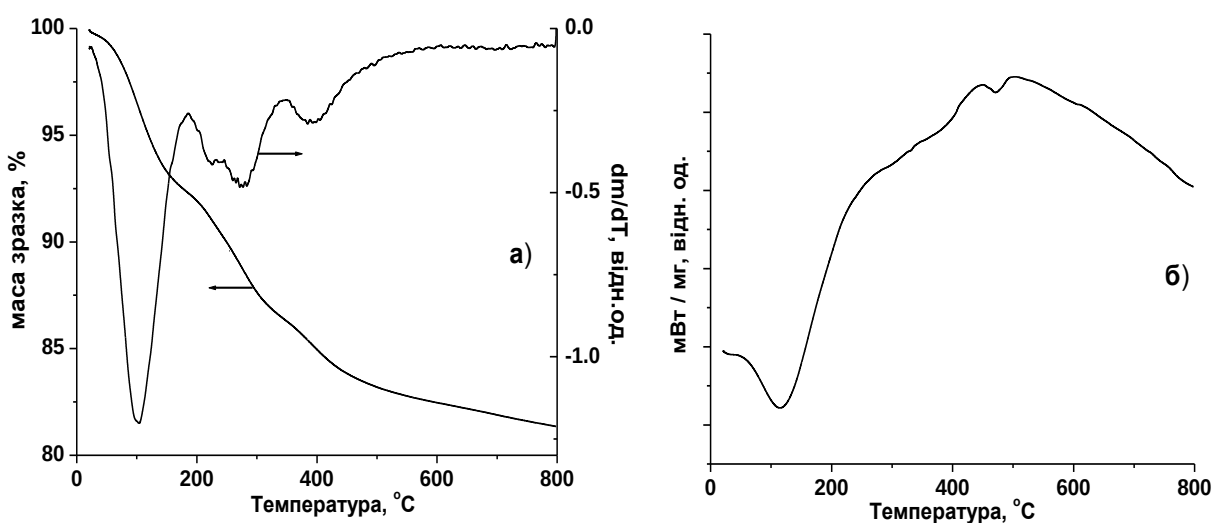


Рис. 3.1. Результати термогравіметричного, диференціально-термогравіметричного (а) та диференціально-термічного (б) аналізу для вихідного зразка системи А.

В інтервалі температур 160-300°C спостерігається остаточна втрата зв'язаної води (до масових 6 %). В температурному інтервалі 300-606°C реєструються два екзотермічні ефекти з максимумами при температурах 450°C та 500°C, відповідно, які супроводжуються втратами до 4,8% і відповідають фазовому переходу анатаз-рутил.

Загальна втрата маси для матеріалу системи В становила 23,58 % (рис. 3.2) причому близько 22 % втрачалось під час ендотермічного процесу з максимумом при температурі 140°C. В інтервалі температур 220-605°C спостерігався екзотермічний процес з максимумом при температурі 320°C, обумовлений фазовим переходом анатаз-рутил, при цьому втрачалось 1,56 % маси. Втрата маси завершувалась при температурі 540°C. В околі температур 700°C спостерігався ще один ендотермічний процес, який не супроводжувався втратою маси.

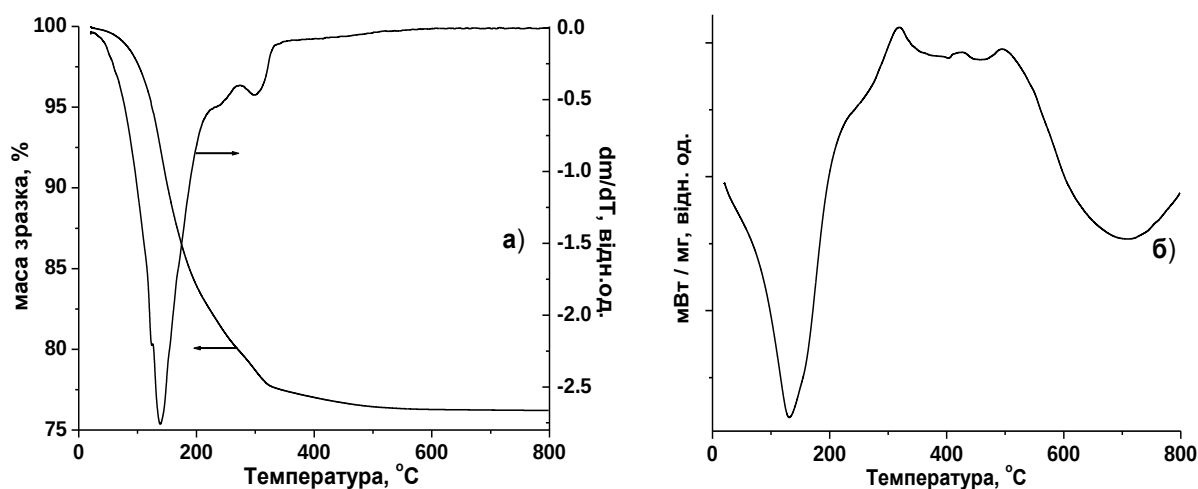


Рис. 3.2. Результати термогравіметричного, диференціально-термогравіметричного (а) та диференціально-термічного (б) аналізу для вихідного зразка системи В.

Відповідно до результатів ТГ аналізу, процес дегідратації TiO_2 майже повністю завершувався при температурі 500-600°C не залежно від матеріалу. Використовуючи криві ДТА було розраховано енергії активації E_a процесу дегідратації TiO_2 використовуючи метод Мержанова (метод квазі-

ізотермічних розрізів) [175]. Ідея методу розрахунку E_a базується на без апріорному підході до обробки масиву політермічних даних і заключається в тому, що на підставі експериментальних отриманих кривих «маса речовини – температура» визначають температури, що відповідають втраті маси. Далі за допомогою аналітичного чи графічного диференціювання будуються залежності швидкості досліджуваного процесу від температури. Рівняння Арреніуса в цьому випадку матиме вигляд:

$$\ln v = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3.1)$$

де x_0 – глибина початкової вітки піка кривої ДТА пропорційна константі швидкості фазового переходу при температурі T_0 , E_a – енергія активації, R – універсальна газова стала, A – константа. З отриманих даних кривих ДТА були побудовані залежності $\ln v$ та обчислено енергію активації за допомогою виразу:

$$E_a = -RT_0^2 \left(\frac{1}{v} \frac{dv}{dT} \right)_{T_0} \quad (3.2)$$

де α – тупий кут нахилу кривої $\ln v$ до осі абсцис.

За результатами обчислень енергія активації для матеріалу системи А та системи В складала 71,97 та 28,24 кДж/моль, відповідно. Така різниця у значеннях, можливо, пов'язана з різним характером зв'язків «вода – оксид титану» при відносно низькій та підвищеній температурах [176]. Дійсно, механізм утримання води порошком аморфного TiO_2 до високих температур має подвійний характер. В першому випадку причиною цього процесу є розвинена поверхня у високодисперсних системах. В такому випадку зв'язок «вода – тверда оксидна фаза» має фізико-хімічний характер. Друга причина – «вбудовування» води в структуру гідрофільного оксиду. В такому випадку в матеріалах систем А та В проявляється хімічний характер зв'язку. Очевидно, що на початковому етапі нагріву переважаючим буде процес втрати води, зв'язаної по першому механізму, тоді як при вищих температурах буде проходити видалення води по другому.

Таким чином, при схожості перебігу термоіндукованих процесів на початковому етапі відпалу, спостерігаються відмінності в поведінці матеріалів систем А та В при вищих температурах. Для пояснення зафіксованого результату були проведені рентгеноструктурні дослідження матеріалів, отриманих відпалом зразків систем А та В впродовж 1 години при температурах 200, 400 та 600°C, відповідно.

Аналіз дифрактограм системи А та В показав, що в обох випадках було отримано суміші фаз анатазу та брукіту. Точне аналітичне розділення основних рефлексів анатазу та брукіту ((110) та (120) і (111), відповідно), які накладаються в околі $2\theta = 25^\circ$, для випадку нанокристалічного матеріалу проблемне, проте зміни вмісту брукіту чітко фіксуються за рефлексом (121) при $2\theta = 30,81^\circ$ (рис. 3.3). Наявність уширення рефлексів на дифрактограмах (рис. 3.3) свідчить про дисперсність матеріалу. Як показали результати розрахунків, середній розмір кристалітів анатазу для вихідних матеріалів систем А та В становив близько 4,3 та 3,4 нм, відповідно, в той час як середній розмір кристалітів брукіту був близько 2,2 нм для обох систем.

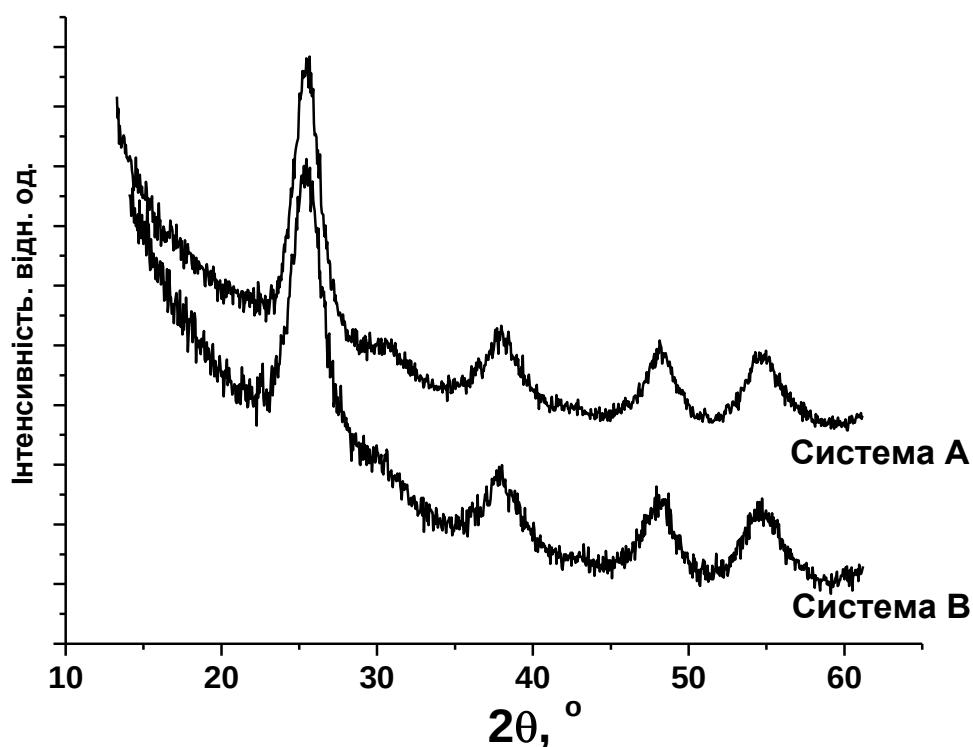


Рис. 3.3. Дифрактограми TiO_2 вихідних зразків систем А та В.

Рентгенофазовий аналіз зразків системи А (рис. 3.4) показав, що отримані відпалом при температурах 200°C матеріали залишилися сумішшю фаз анатазу та брукіту. При цьому на $2\theta = 31,3^\circ$ фіксується слабкий та вузький пік, присутність якого виходить за межі похибки експерименту, який можна поставити у відповідність рефлексу (121) фази брукіту [177]. Проте, відносний вміст фази брукіту зменшився практично вдвічі (з 61 до 36 мас. %), що супроводжувалось ростом середнього розміру кристалітів до 3,1 нм. Водночас під час відпалу при цій температурі спостерігався ріст відносного вмісту фази анатазу (з 39 до 64 мас. %), причому розмір кристалітів залишався незмінним.

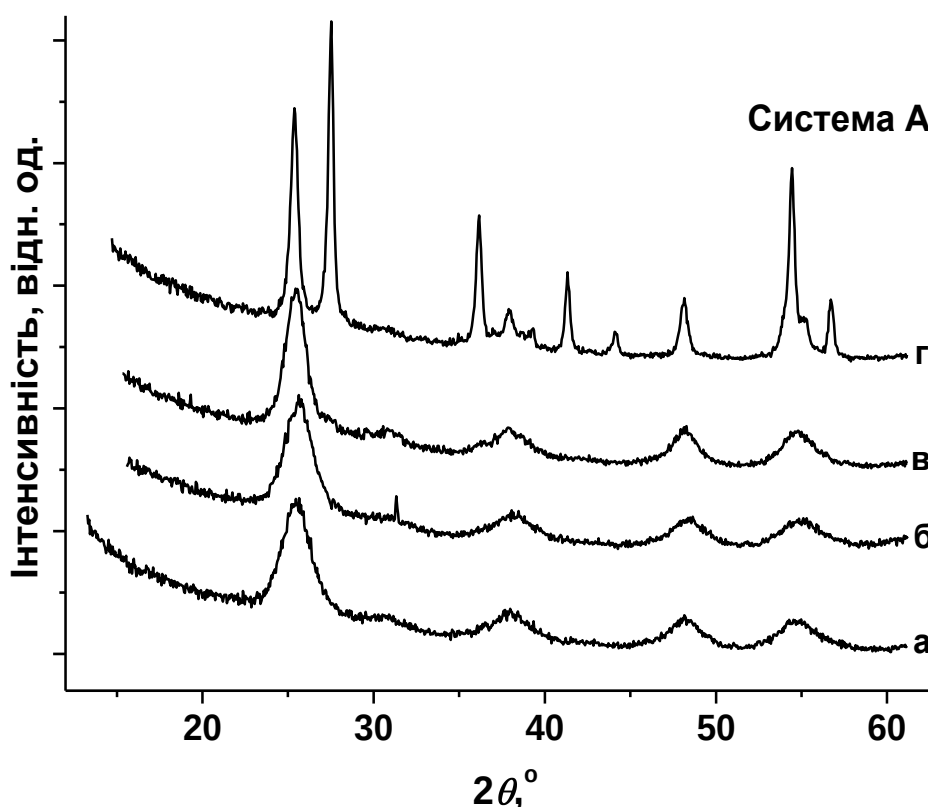


Рис. 3.4. Дифрактограми зразків системи А: вихідного (а) та отриманих відпалом при температурах 200 (б), 400 (в) та 600°C (г).

Цей факт можна пояснити тим, що частина анатазу перебувала у вигляді слабкокристалічних частинок, які перекристалізовувалися при відпалі. Збільшення температури термообробки до 400°C супроводжувалося

появою фази рутилу (8 мас. %), при чому відносний вміст фази брукіту залишався незмінним, в той час як фази анатазу зменшився до 55 мас. %. Виходячи з оцінки зміни ширини рефлексів можна стверджувати, що середній розмір кристалітів матеріалу збільшувався: анатазу – 6 нм, брукіту – 5,5 нм, рутилу – 5 нм. Після відпалу при температурі 600°C відбувся фазовий перехід частини брукіту та анатазу у рутил, вміст якого перевищує при цьому 40 мас. %. Водночас фіксувався ріст розмірів кристалітів анатазу та брукіту до 10-15 нм, а рутилу до 20 нм.

Рентгенофазовий аналіз відпалених зразків системи В (рис. 3.5) показав, що при температурі 200°C матеріал, як і у випадку системи А, є сумішшю фаз анатазу та брукіту, з ростом кристалітів останнього до 3,1 нм. Аналогічно до розглянутого вище випадку, спостерігалось збільшення відносного вмісту фази анатазу з (48 до 67 мас. %) з відсутністю змін середнього розміру його кристалітів.

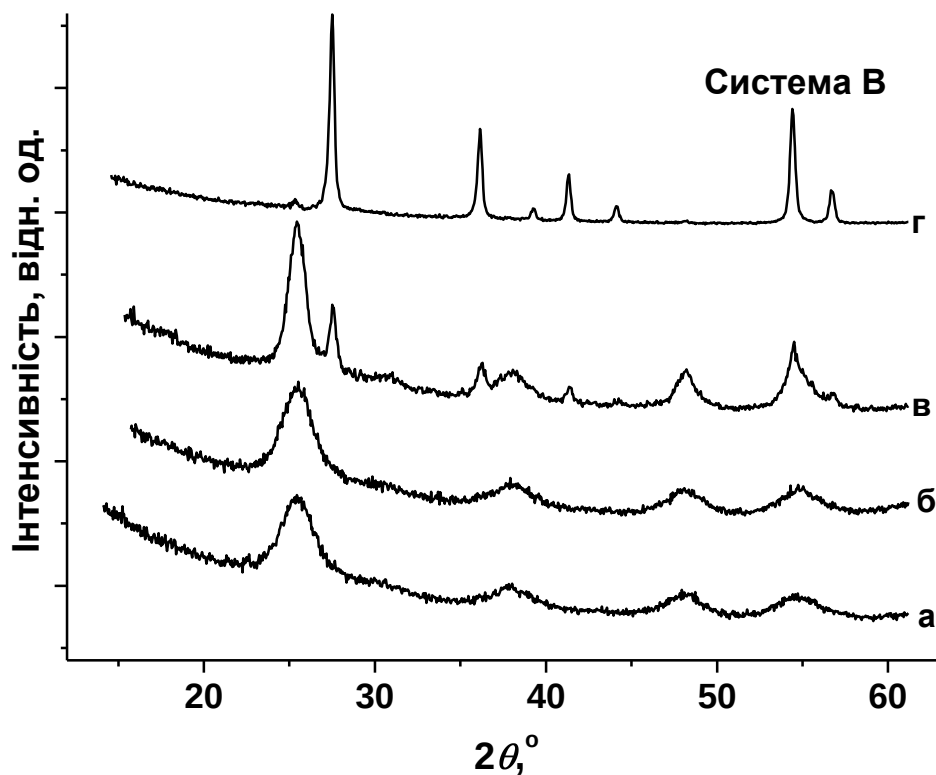


Рис. 3.5. Дифрактограми зразків системи В: вихідного (а) та отриманих відпалом при температурах 200 (б), 400 (в) та 600°C (г).

Ситуація змінюється для матеріалу системи В, отриманого відпалом при температурі 400°C, у фазовому складі якого зафіксовано 15-17 мас. % рутилу. При чому, середній розмір кристалів анатазу зростає до 6,7 нм, брукіту – до 4 нм, в той час для сформованого рутилу розмір кристалітів становив 17 нм. Для зразка системи В, отриманого відпалом при температурі 600°C, рутил з розміро кристалітів 25-30 нм є абсолютно домінуючою фазою, а вміст фази анатазу не перевищує 2 мас. %.

Встановлено, що збільшення температури відпалу спричиняє нелінійну зміну відносного відсоткового вмісту поліморфних фаз діоксиду титану (рис. 3.6) та викликає ріст усередненого розміру кристалітів матеріалів (рис. 3.7). При чому для обох систем прослідковується схожий характер з різким укрупненням при температурі 600°C. Відповідно до розміру кристалітів, має місце не лінійна зміна відносного відсоткового вмісту поліморфних фаз діоксиду титану у матеріалах обох систем. Для інтерпретації отриманого результату можна запропонувати наступну модель. В першому випадку брукіт присутній у вигляді окремих частинок, що доводить існування рефлексу при $2\theta = 31,3^\circ$. Цьому сприяє гідротермальний режим обробки, при якому збільшується ймовірність реалізації термодинамічно нестійких фазових конфігурації [178]. В другому випадку домінуючою є ситуація, коли фази анатазу та брукіту співіснують в межах однієї частинки. Відповідно до

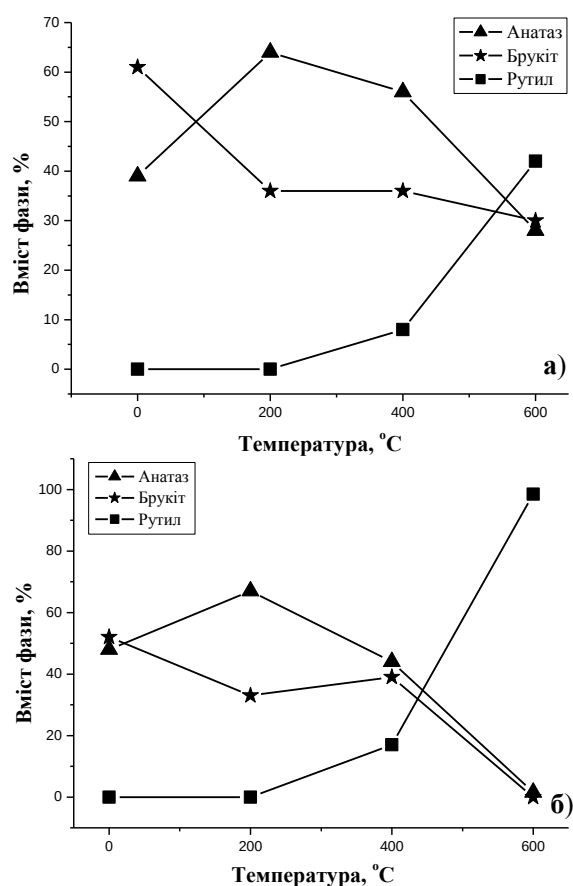


Рис. 3.6. Відсоткова залежність вмісту поліморфних фаз TiO₂ від температури відпалу матеріалів систем А (а) та В (б).

даних [179] зародки фази брукіту, що формуються на поверхнях (112) кристалів анатазу, стають областями в яких розпочинатиметься перехід анатаз-рутил. Таким чином, фазова стійкість отриманого матеріалу є меншою. Близький результат було отримано авторами роботи [46].

Аналіз ізотерми десорбції дав можливість визначити величину питомої площі поверхні синтезованих матеріалів. Для зразків систем А та В отримано залежність питомої площі поверхні від температури відпалу (рис.3.8). Питомою площею поверхні вихідних матеріалів систем А та В становить 60 та 10 м²/г, тоді як відпал при температурі 200°C призвів до росту питомої площі поверхні до 175 та 107 м²/г, відповідно. Таке стрімке зростання значень можна пояснити наявністю на поверхні матеріалів органічних залишків продуктів синтезу, які згорають під час відпалу. Подальша термообробка спричиняє лінійне зменшення питомої площі поверхні матеріалів, аж до 35 та 15 м²/г для

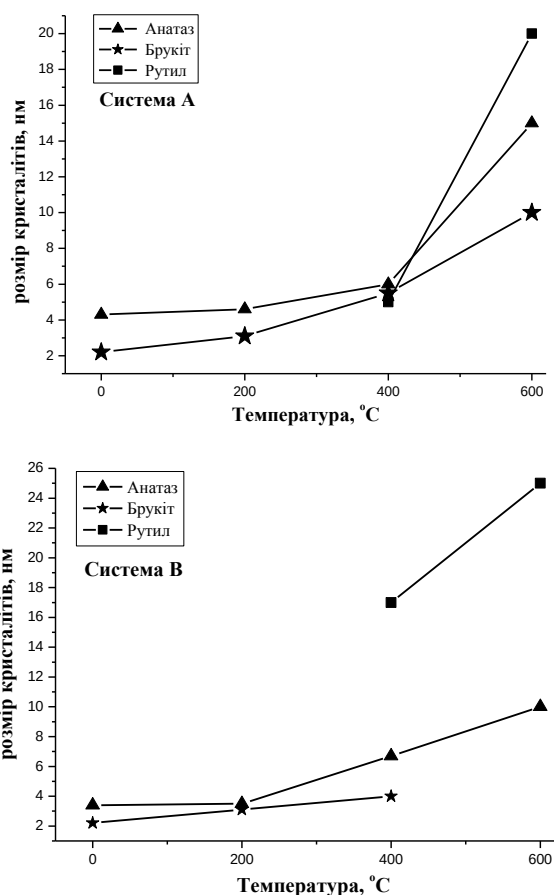


Рис. 3.7. Залежність розмірів кристалітів для від температури відпалу матеріалів систем А та В.

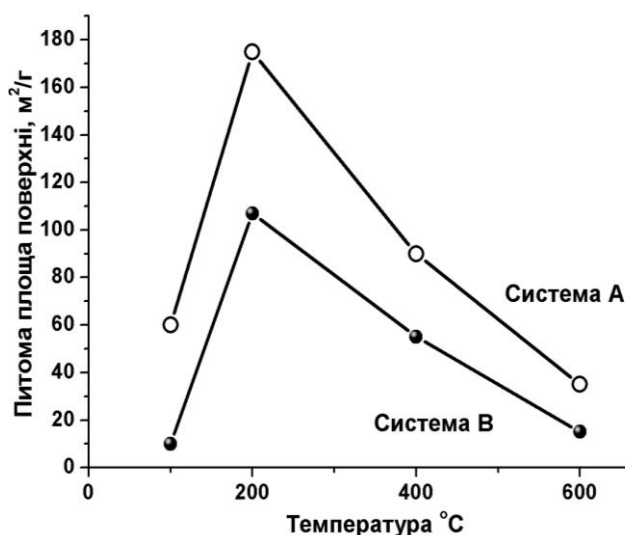


Рис. 3.8. Залежності питомої площі поверхні матеріалів систем А та В від температури термообробки.

систем А та В, відповідно. Можна зробити висновок, що в процесі відпалу при 400-600°C відбувається поступове спікання частинок за умови присутності в зразку органічної складової, що підтверджується ростом кристалітів TiO_2 за даних температур (рис. 3.7).

3.2. Вивчення електронних властивостей діоксиду титану систем А та В методом оптичної спектроскопії

Стандартна теорія функціонала густини систематично істотно недооцінює значення ширини забороненої зони E_g діелектриків в порівнянні з експериментальним [179]. У літературі можна знайти великий набір значень E_g кристалічних фаз TiO_2 , що мають розкид приблизно 0,3 еВ, розрахованих в рамках різних реалізацій стандартної теорії функціонала густини, і, відповідно, мають занижене значення. Це вказує на те, що теоретичні значення E_g залежать від реалізації конкретної розрахункової методики: тип параметризації обмінно-кореляційного функціоналу, базовий набір, тип псевдопотенціалу і ін. Крім того, в роботі [179] був відзначений факт, що теоретичні значення E_g чутливі до параметрів кристалічної решітки: E_g збільшується зі зменшенням значення постійної решітки (стиснення кристалічної ґратки).

Згідно літературним даним, експериментальні значення ширини забороненої зони для анатазу та рутилу становлять 3,3-3,2 еВ [180] та 3,05 еВ [29], відповідно, причому в обох випадках характерними є прямозонні оптичні переходи. Для брукіту експериментальні значення ширини забороненої зони в літературі значно різняться. Зокрема, згідно [15] це значення для прямозонних переходів становить 3,4 еВ. Авторами [181] для таких же переходів отримано значення 3,29 еВ, проте в ряді робіт фіксується непрямо зонний характер оптичного поглинання і значення ширини забороненої зони визначається в околі 1,9 еВ [182].

В даній дисертаційній роботі електронні властивості були досліджені методом спектроскопії дифузного відображення в УФ і видимій області. За даними спектроскопії поглинання були розраховані енергії, необхідні для переходу електронів з валентної зони в зону провідності. При дослідженні оптичних спектрів поглинання матеріалів систем А та В (рис. 3.9) спостерігається чіткий зсув максимуму поглинання в довгохвильову область для матеріалів обох систем з ростом температури відпалу, що свідчить про зменшення ширини забороненої зони матеріалу.

Зв'язок між шириною забороненої зони напівпровідника і E_g , коефіцієнтом поглинання α та частотою випромінювання ν виражається як

$$\alpha h\nu = C h\nu - E_g^m, \quad (3.3)$$

де C – коефіцієнт, E_g – енергія, що відповідає ширині забороненої зони, m – коефіцієнт, що визначає природу оптичного переходу з коефіцієнтом поглинання α . Степеневий показник m може приймати значення 1/2, 3/2, 2 чи 3 для прямих дозволених, прямих заборонених, непрямих дозволених та непрямих заборонених переходів, відповідно. Очевидно, що

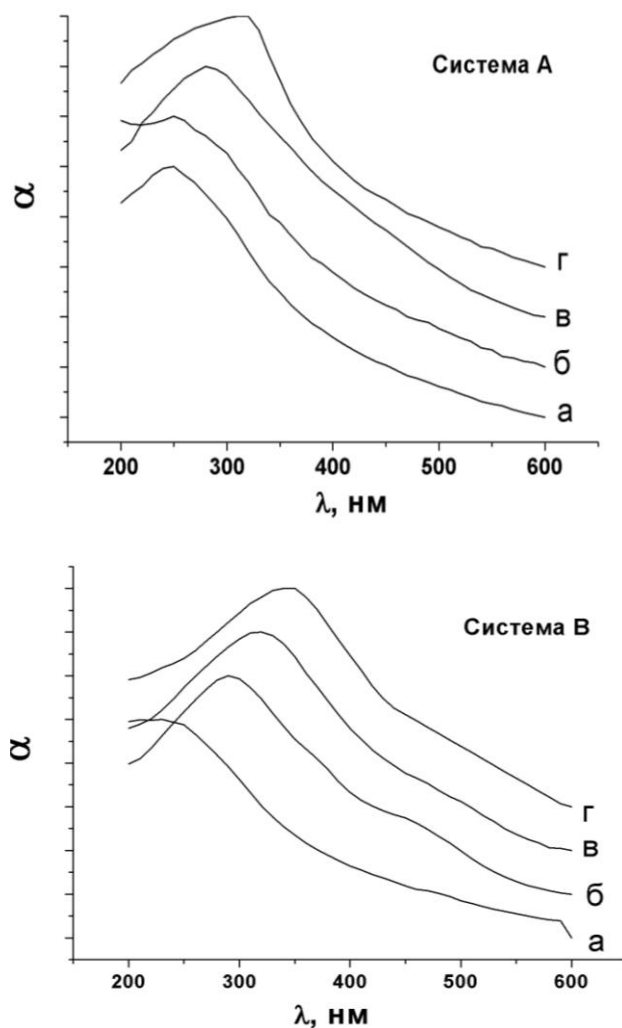


Рис. 3.9. Оптичні спектри поглинання матеріалів систем А та В: вихідний (а) та після відпалу при 200 (б), 400 (в) та 600°C (г).

$$\frac{d \ln \alpha h\nu}{d h\nu} = \frac{m}{h\nu - E_g}, \quad (3.4)$$

тому ширина заборонено зони може бути визначена за положенням максимумів на залежності $\frac{d \ln \alpha h\nu}{d h\nu} h\nu$ без апіорного встановлення показника m , що важливо у нашому випадку.

На рис. 3.10 зображена отримана для систем А та В немонотонна залежність $\frac{d \ln \alpha h\nu}{d h\nu} h\nu$, причому в обох випадках можна виділити два діапазони: перший – 3,0-3,4 еВ, який відповідає області краю оптичного поглинання для анатазу та рутилу і другий – 2,1-2,5 еВ, для якого характерною є неперервна зміна $\frac{d \ln \alpha h\nu}{d h\nu}$ з декількома локальними максимумами. Другий діапазон можна поставити у відповідність саме з непрямыми переходами у фазі брукіту, оскільки чітко спостерігається спад вкладу цієї області в поглинання з ростом температури відпалу для зразків

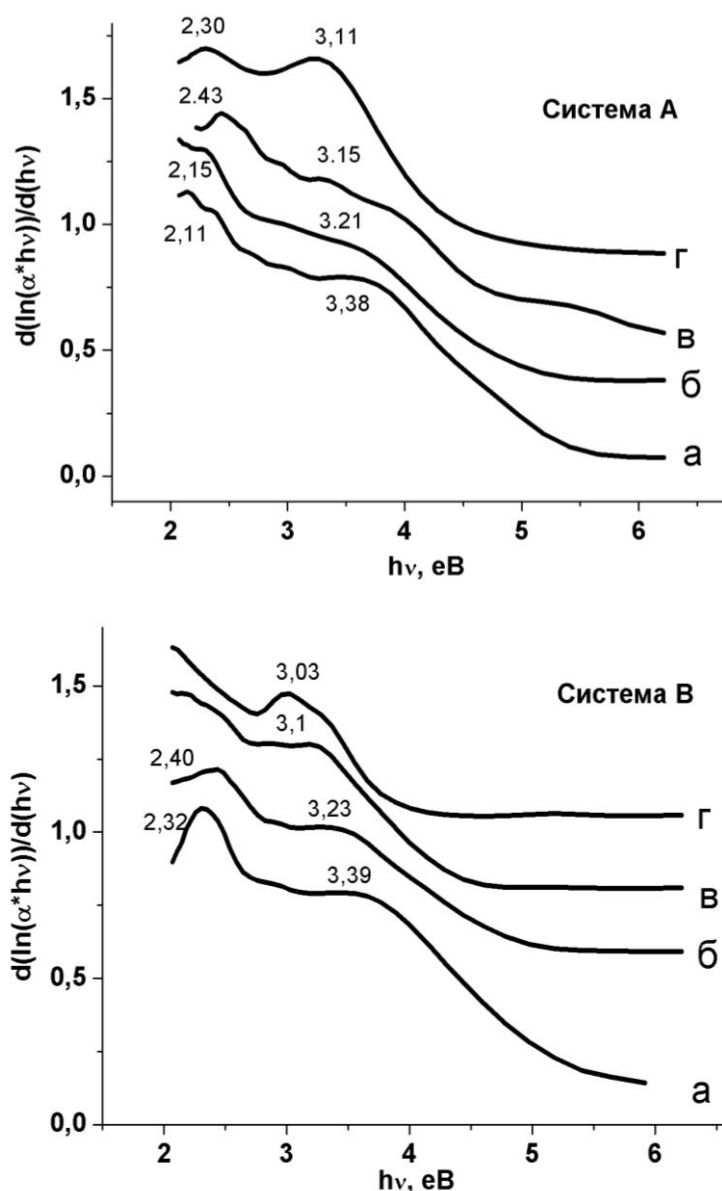


Рис. 3.10. Залежності $\frac{d \ln \alpha h\nu}{d h\nu} h\nu$ для матеріалів систем А та В: вихідний (а) та після відпалу при 200 (б), 400 (в) та 600°C (г).

системи В, причому, що для вихідного зразка цієї системи спостерігається чіткий максимум при 2,32 еВ. (рис. 3.10). Водночас не виключеними є і прямозонні переходи в брукіті.

Виконавши математичну обробку отриманих даних для області першого діапазону, було встановлено найбільш імовірні значення ширини середньозважених значень ширини забороненої зони композиту. Встановлено, що спостерігається систематична тенденція до їх зменшення з ростом температури відпалу матеріалу (рис. 3.11).

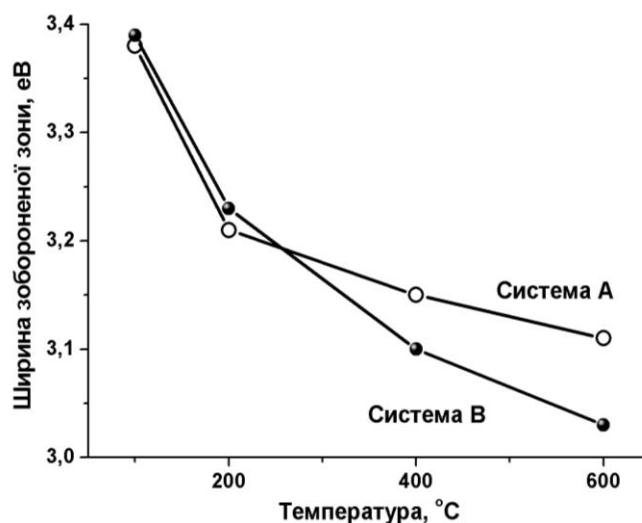


Рис. 3.11. Залежності з середньозважених значень ширини забороненої зони матеріалів систем А та В від температури термообробки.

Причинами такої поведінки можна вважати як зміни фазового складу матеріалу, так і зміни середнього розміру його частинок. Як відомо, для наночастинок напівпровідників спостерігається прояв розмірного ефекту – при зміні розміру наночастинок відбувається зсув край смуги поглинання порівняно з їх положенням для об'ємного матеріалу [183]. Ці величини пов'язує формула Бруса:

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8R^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_p^*} \right] - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R}, \quad (3.5)$$

де $\Delta E_g = E_g - E_g^{bulk}$ – зсув ширини забороненої зони, E_g^{bulk} – ширина забороненої зони для мікрокристалічного (об'ємного) матеріалу, h – стала Планка, R – усереднений радіус частинки, m_e^* та m_p^* – ефективні маси електрона і дірки в напівпровіднику, e – заряд електрона, ϵ – діелектрична проникність напівпровідника, ϵ_0 – електрична стала. Таким чином, при збільшенні

лінійних розмірів його частинок очікується зменшення ширини забороненої зони матеріалу з прямуюванням до рівноважного значення, характерного для об'ємного матеріалу.

Рівняння (3.5) часто використовується для оцінки розмірів наночастинок. В таких оцінках зазвичай нехтують останнім доданком в правій частині. Для першого екситонного переходу будемо мати

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_p^*}, \quad (3.6)$$

де R – усереднений радіус частинки, h – стала Планка, $\Delta E_g = E_g - E_g^{bulk}$ – зсув ширини забороненої зони, m_e^* та m_p^* – ефективні маси електрона і дірки в напівпровіднику. Для оцінки розмірів наночастинок були використані середньозважені значення ширини забороненої зони матеріалів систем А та В та значення ефективних мас електрона і дірки анатазу, брукіту та рутилу [184]. На основі розрахунків, можна стверджувати, що середній розмір кристалів анатазу та брукіту матеріалу системи А різко зростає в процесі термічної обробки при 200 °С з 5,7 до 24 нм та з 3,5 до 3,7 нм, відповідно. Подібна тенденція спостерігається і для матеріалу системи В при цій температурі. Так, частинки анатазу зростають з 5,56 до 14 нм, а брукіт – з 3,54 до 4 нм. Таким чином, можна стверджувати, що складова брукіту матеріалів обох систем є термодинамічно стійкою.

3.3. Структурні, морфологічні та електронні характеристики діоксиду титану, отриманого методом гідролізу тетрабутоксиду титану в лужному середовищі

Ренгенофазовий аналіз системи S (рис. 3.12) виявив, без присутності NaCl в реакційному середовищі було отримано анатаз із середнім розміром ОКР близько 18 нм. Для матеріалу отриманого в присутності 0,17 М розчину NaCl фіксується фаза брукіту – до 55 мас. % (середній розмір ОКР близько 8 нм) з

одночасною наявністю слідів титанату $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (до 3 мас. %), про що свідчать типовий для брукіту дифракційний пік на $2\theta = 30,8^\circ$ та характерний для титанату пік на $2\theta = 9,7^\circ$.

При підвищенні концентрації NaCl до 0,25 М брукіт стає домінуючою фазою, причому прослідковується укрупнення кристалітів до 12 нм, в зразку присутні сліди анатазу – його вміст не перевищує 5 мас.%, як і вміст титанату $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Збільшивши вдвічі вміст NaCl в реакційному середовищі (0,5 М), збільшується вміст фази анатазу із середнім розміром ОКР близько 30 нм, причому фаза брукіту не переважає 23 мас. %, середній розмір кристалітів якої становить близько 5 нм.

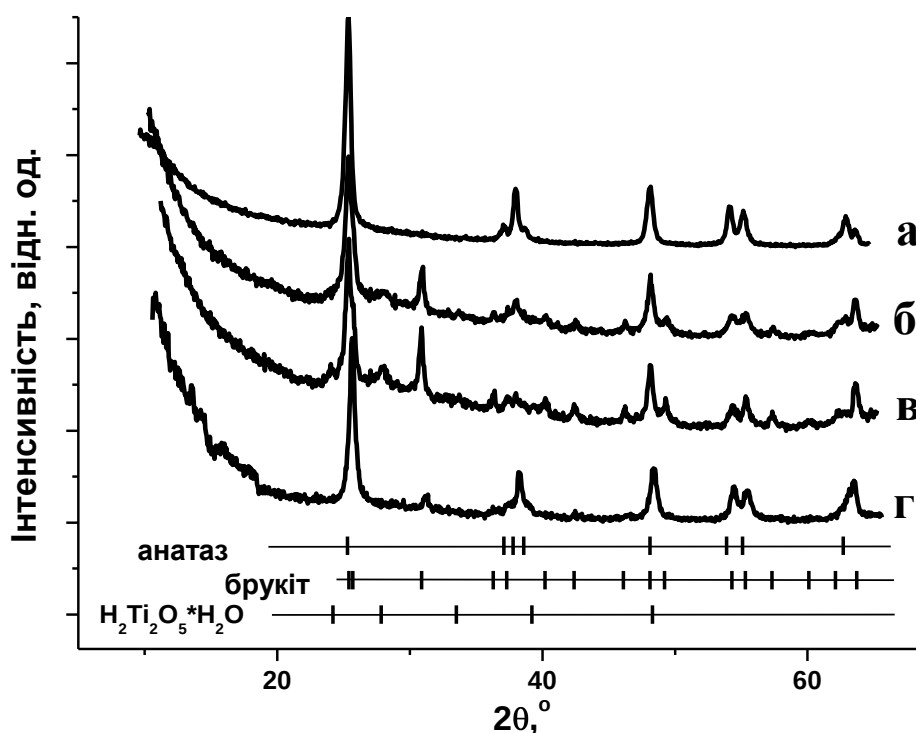


Рис. 3.12. Дифрактограми матеріалів, отриманих у присутності 0 М (а), 0,17 М (б) 0,25 М (в) та 0,5 М (г) розчину NaCl

Згідно з [64] фаза брукіту, безумовно, формується саме з титанату. Така поведінка пояснюється тим, що для титанату характерна велика здатність для обміну катіонів. Так, Na^+ в розчині буде обмінюватися з NH_4^+ або H^+ в проміжному шарі титанату і впроваджуватися в титанат, що, в свою чергу, впливає на трансформацію титаната в анатаз або брукіт.

Тетрабутоксид титану буде кристалізуватись в титанат в процесі гідролізу безпосередньо у водному розчині аміаку при гідротермальній обробці протягом короткого часу [64]. У присутності NaCl, катіони Na^+ і NH_4^+ існують одночасно в проміжному шарі титанату, збалансовуючи негативні заряди шаруватого титанату. Тим не менш, в гідротермальних умовах (180°C), NH_4^+ гідролізується з переходом в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і виривається з прошарку. Протон, отриманий шляхом гідролізу в NH_4^+ індукує реакцію конденсації гідроксилу. Таким чином, починається фазовий перехід протонованого титанату, в якому протонований титанат починає перетворюватися в TiO_2 за допомогою процесу дегідратації. Катіони Na^+ і NH_4^+ в проміжному шарі уповільнюють реакцію гідроксильних конденсації і таким чином змінюють процес фазового переходу. Коли відбувається конденсація гідроксилу, прилеглий катіон локально зупиняє закриття шарів титанату, які індукують перетворення титанату в брукіт.

Так локальне розташування осередків фази брукіту легко порушити у зв'язку з перебудовою решітки на перевагу решітки анатазу, що призводить до утворення кінцевого анатазу за відсутності Na^+ . У присутності Na^+ , сформований брукіт, як структура, розширюється, що підвищує його потужність і дає змогу конкурувати з решіткою анатазу, і навіть асимілювати прилеглу решітку анатазу для форматування чіткої ґратки брукіту [185]. Таким чином, брукіт TiO_2 отримується у вигляді переважаючої фази або навіть єдиної фази при помірній концентрації Na^+ . Подальше збільшення концентрації Na^+ зменшує кількість NH_4^+ в проміжному шарі титанату, що є несприятливим для гідроксильної конденсації.

Присутність та зміни молярної концентрації NaCl визначають морфологію частинок отриманих матеріалів (рис. 3.13).

Так, матеріал S0 формується призматичними слабоагломерованими частинками розмірами 20-40 нм, тобто стан частинок є близьким до монокристалічного.

Зразки S1 та S2, для яких домінуючою є фаза брукіту, характеризуються стержневидною морфологією частинок, причому ступінь агломерації зростає при рості вмісту NaCl. Зразок S3 формується призматичними частинками зі значним розкидом за розмірами (20-120 нм), що корелює з рентгеноструктурними даними.

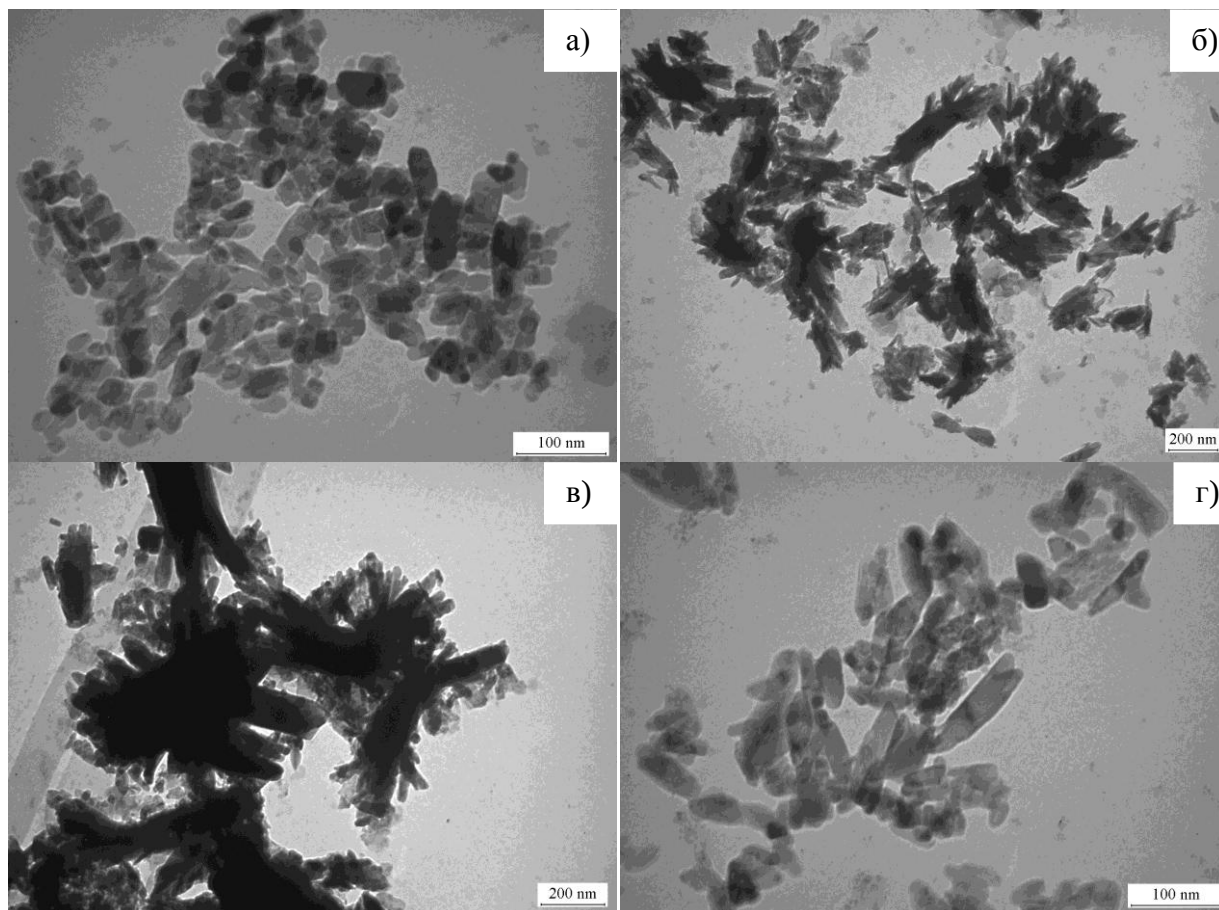


Рис. 3.13. ТЕМ-зображення частинок зразків S0 (а), S1 (б), S2 (в) та S3 (г).

Водночас збільшення вмісту NaCl викликає монотонний ріст питомої площі поверхні синтезованих композитів – для матеріалів S0, S1, S2 та S3 вона складає 45, 48, 57 та 66 м²/г, відповідно. Вклад у об'єм пор у всіх випадках роблять як мікро так і мезопори, зокрема для зразка S2 відносний вміст пор розміром 0-2 нм становить 25 % (рис. 3.14).

Дослідження електронної структури синтезованих матеріалів методом оптичної спектроскопії показало, що отримана для зразків S0 та S3 залежність $\frac{d \ln \alpha h\nu}{d h\nu} h\nu$ має інтенсивний максимум при 3,38 та 3,47 еВ,

відповідно (рис. 3.15). Для останнього простежується ще один пік при 2,4 еВ. Матеріал S1 являється фазовою сумішшю анатаз / брукіт (42 / 55 мас.%, відповідно), отримана для цього

зразка залежність $\frac{d \ln \alpha h\nu}{d h\nu} h\nu$

немонотонна, причому можна виділити два діапазони: перший – 3,37 еВ, який відповідає області краю оптичного поглинання для анатазу і другий – 2,15 еВ, який, можна поставити у відповідність саме з непрямыми переходами у фазі брукіту. Для зразка S2 залежність $\frac{d \ln \alpha h\nu}{d h\nu} h\nu$ монотонна, проте локальний максимум спостерігається при 2,28 еВ, що доводить наявність непрямих оптичних переходів для фази брукіту.

Узагальнюючи отримані результати можна побудувати наступну модель нуклеації поліморфів діоксиду титану в присутності іонів Na^+ . Гідроліз тетрабутоксиду титану ($\text{Ti}[\text{OC}_4\text{H}_9]_4$) передбачає гідроксилювання алкоксиду ($\text{Ti}[\text{OC}_4\text{H}_9]_4 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ti}(\text{OH})_n(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-n} + n\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) та формування гідрокомплексів типу $\text{Ti}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{4-n}^{-(n-h)}$. Фактором, що визначатиме ступінь гідролізації h мономерів є величина рН реакційного середовища відповідно до закону Генрі. В сильноокислих середовищах ($\text{pH} < 1,5$) оляційно-оксоляційні взаємодії між гідрокомплексами ведуть до утворення фази рутилу. При величинах $\text{pH} = 2-3$ в продуктах реакції можуть бути присутні

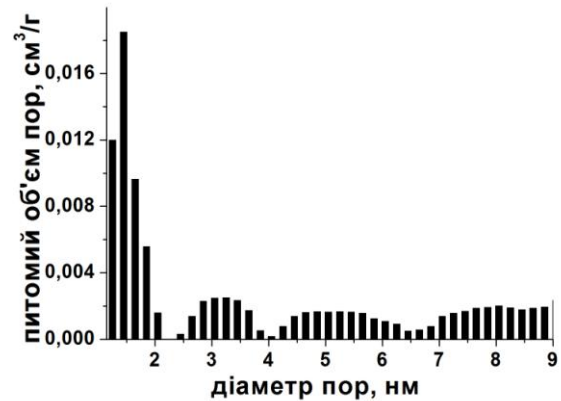


Рис. 3.14. Розподіл пор за розмірами для зразка S2.

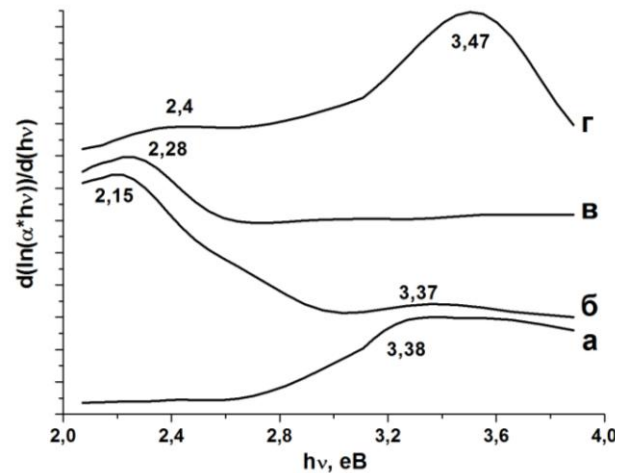


Рис. 3.15. Залежності $\frac{d(\ln(\alpha h\nu))}{d(h\nu)}$ для зразків S0 (а), S1 (б), S2 (в), S3 (г)

всі стабільні при даних температурах поліморфні модифікації TiO_2 – рутил, анатаз, брукіт. При перевищенні рН значень 3, в осадженій фазі починає домінувати фаза анатазу і при рН = 5-7 отриманий матеріал стає анатазом. При зростанні рН до значень 7-8 відбувається поява зародків фази брукіту. При лужному середовищі ступінь гідролізації h мономерів $[\text{Ti}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{6-h}]^{(4-h)+}$ становитиме > 5 і при оляційних процесах формуватимуться зигзагоподібні ланцюги $[\text{TiO}_6]$ з спільними ребрами, що не належать екваторіальній площині октаедра. При наявності в розчині іонів NH_4^+ в гідротермальних умовах відбувається утворення комплексів $[(\text{NH}_4)_2\text{Ti}_2(\text{OH})_h(\text{H}_2\text{O})_{8-h}]^0$ і формування титанату $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ з шаруватою будовою, де іони NH_4^+ та гідроксильні групи знаходитимуться в просторі між шарами, сформованими пакетами $[\text{TiO}_6]$. Присутність в розчині NaCl веде до заміщення NH_4^+ на іони Na^+ на етапі формування та оляції гідрокомплексів. За гідротермальних умов (температура 180°C) NH_4^+ гідролізується з формуванням $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а протон, що з'являється при цьому, ініціюватиме конденсацію гідроксилів та фазові трансформації матеріалу. Присутність іонів Na^+ перешкоджатиме процесу ущільнення шаруватої структури матеріалу та формуванню фази анатазу і стабілізуватиме фазу брукіту, в той час як подальше збільшення концентрації Na^+ в міжшаровому просторі є несприятливим для конденсації гідроксилів і сприяє збереженню шаруватої будови матеріалу. Водночас, за гідротермальних умов фаза $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ є метастабільною і в результаті трансформується в анатаз, про що свідчить відносний ріст частинок матеріалу S3 (рис. 3.16).

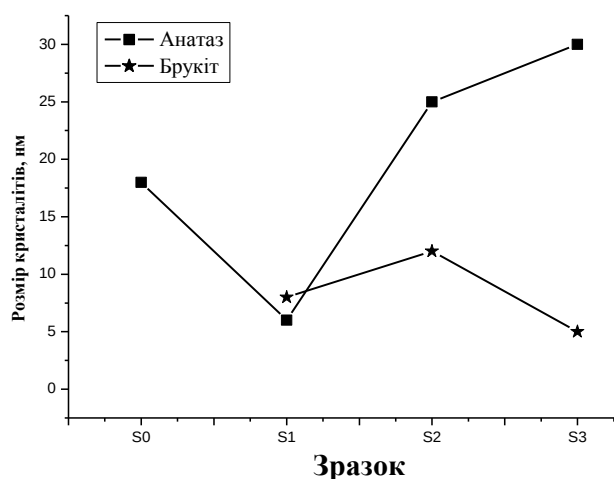


Рис. 3.16. Порівняння розмірів кристалітів зразків S0 (а), S1 (б), S2 (в), S3 (г)

Висновки до розділу 3

1. Показано, що навіть короткочасна гідротермальна обробка дозволяє отримати добре кристалізовані термодинамічно стабільні матеріали, розміри кристалітів яких залишаються стабільними в процесі відпалу до моменту появи рутилу.

2. Побудовано модель нуклеації поліморфів діоксиду титану в присутності іонів Na^+ . Присутність іонів Na^+ в реакційному розчині перешкоджатиме процесу ущільнення шаруватої структури матеріалу та формуванню фази анатазу і стабілізуватиме фазу брукіту, в той час як подальше збільшення концентрації Na^+ в міжшаровому просторі є несприятливим для конденсації гідроксилів і сприяє збереженню шаруватої будови матеріалу. При концентрації NaCl до 0,25 М брукіт стає домінуючою фазою з середнім розміром кристалітів близько 12 нм.

3. Встановлено, що фазово-морфологічні зміни досліджуваних систем відображаються на їх оптичних спектрах поглинання. Спостерігається чіткий зсув максимуму поглинання в довгохвильову область для матеріалів з ростом температури відпалу, що свідчить про зменшення ширини забороненої зони матеріалу. Зафіксовано докази непрямих оптичних переходів для фази брукіту та впливу дисперсності анатазу та брукіту на ширину їх забороненої зони.

4. Показано, що морфологія нанодисперсного діоксиду титану залежить від молярної концентрації NaCl в реакційному розчині: за умови відсутності домішки отримується монофазний анатаз з частинками призматичної форми, тоді як в присутності NaCl в матеріалі з частинками стержневидної форми співіснуюватимуть фази анатазу та брукіту.

РОЗДІЛ 4

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОДИСПЕРСНОГО КОМПОЗИТУ АНАТАЗ / БРУКІТ

4.1. Катодні матеріали літієвих джерел струму на основі нанодисперсного композиту анатаз / брукіт

Синтезовані зразки системи А, системи В та системи S апробовувалися в якості основи катодного матеріалу ЛДС. Катодну суміш готували шляхом змішування діоксиду титану із ацетиленовою сажею та зв'язуючою добавкою у спів відношенні – діоксид титану : ацетиленова сажа : полівініліденторид (розчин у тетрагідрофурані) = 85 : 10 : 5 (мас. %). Анодом виступав металічний літій. В якості електроліту використовувався 1 М розчин LiBF_4 у γ -бутиролактоні. Дослідження електрохімічних властивостей проводились у гальваностатичному та потенціодинамічному режимах в діапазоні напруг 3–1 В. Розряд відбувався при температурі 25°C і густинах струму 0.1С та 0.05С.

Процес електрохімічного впровадження іонів літію в кристалічну решітку основи катодного матеріалу описується як: $\text{TiO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^- = \text{Li}_x\text{TiO}_2$. Розрядні криві ЛДС на основі досліджуваних зразків систем А та В при значенні густини струму розряду 0.1С представлені на рис. 4.1. В ході розряду при значенні густини струму 0.1С для всіх зразків простежується чітко виражений двостадійний процес інтеркаляції іонів Li^+ . Спостерігається різке зменшення напруги відкритого кола до $\approx 1,72$ В зумовлене накопиченням іонів Li^+ на поверхні матеріалу з їх подальшим впровадженням у структуру в діапазоні 1,72-1,56 В. Другий етап в діапазоні напруг 1,5-1 В відповідає реакції конверсії з утворенням фази LiF. При застосуванні зразків системи А відпалених при температурі 200°C (питома площа поверхні 175 м²/г) та 600°C (питома площа поверхні 35 м²/г) при розряді до 1 В було отримано значення питомої ємності 530 А·год/кг та 180 А·год/кг, відповідно.

Аналогічна картина прос-
тежується для матеріалів систе-
ми В отриманих відпалом при
200°C ($S_{\text{пит}} = 107 \text{ м}^2/\text{г}$) та 400°C
($S_{\text{пит}} = 55 \text{ м}^2/\text{г}$) в процесі розряду
до 1 В при значенні густини
струму розряду 0.1С значення
питомої ємності досягало
200 А·год/кг та 115 А·год/кг,
відповідно. Зменшення питомої
ємності та числа можливих по-
зицій для імобілізації інтерка-
льованих йонів Li^+ в об'ємній
структурі матеріалу, супровод-
жується звуженням та зникнен-
ням плато на розрядній кривій,
що відповідає підвищенню стій-
кості кристалічної ґратки відпо-
відних поліморфних модифіка-
цій TiO_2 при інтеркаляції та покращенню транспортних характеристик мате-
ріалу. Таким чином, основну роль в забезпеченні накопичення заряду відіграє
не інтеркаляція в об'єм, а локалізація Li^+ на поверхні. Аналізуючи отримані
дані, можна стверджувати, що при усіх рівних умовах характер розрядної
кривої та енергетичні характеристики макета ЛДС визначаються морфологіч-
ними параметрами матеріалу.

При гальваностатичному циклюванні ЛДС з катодом на основі зразку
системи В, відпаленого при 200°C, в діапазоні напруг 3-1 В при величині
струму 0.1С (рис. 4.2) максимальна початкова питома ємність розряду
становить 200 А·год/кг. На другому заряд / розрядному циклі спостерігається
зміна кута нахилу розрядної кривої в діапазоні напруг 1,6-1 В зі зменшенням

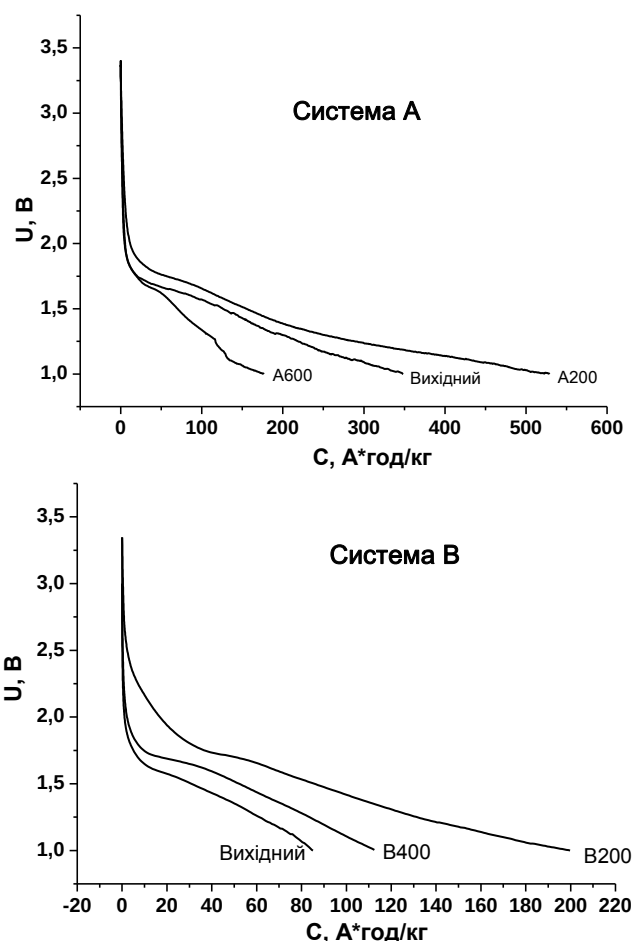


Рис. 4.1. Розрядні криві макетів ЛДС з катодом на основі зразків системи А та В (струм розряду 0.1С)

довжини основного плато на рівні $\approx 1,74$ В, що призводить до різкого падіння величини питомої ємності розряду до значення $97 \text{ А}\cdot\text{год}/\text{кг}$. При подальшому циклюванні до 10 циклу падіння величини питомої ємності розряду відбувається поступово і досягає значення $47 \text{ А}\cdot\text{год}/\text{кг}$, що очевидно зумовлено зменшенням кінетики реакції оборотної конверсії, перебіг якої розпочинається у вказаному діапазоні. При подальшому циклюванні на 20 циклах спостерігається також зниження напруги основного розрядного плато, яке відповідає впровадженню іонів Li^+ в структуру матеріалу, відповідно до значень $1,7$ В і значне зменшення його довжини, що, очевидно, може бути пов'язано з незворотною аморфізацією катодного матеріалу та блокуванням в результаті цього транспортних каналів для інтеркаляційних іонів.

При гальваностатичному циклюванні ЛДС з катодом на основі зразку системи В, відпаленого при 400°C , в діапазоні напруг $3\text{-}1$ В при величині струму 0.1С (рис. 4.3) макси-

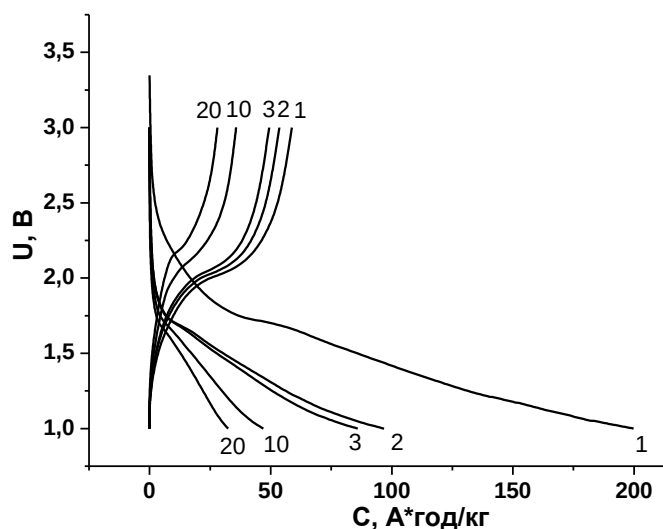


Рис.4.2. Заряд / розрядні криві ЛДС з катодом на основі зразку системи В, відпаленого при 200°C , при значенні густини струму розряду 0.1С на 1, 2,3,10 та 20 розрядних циклах.

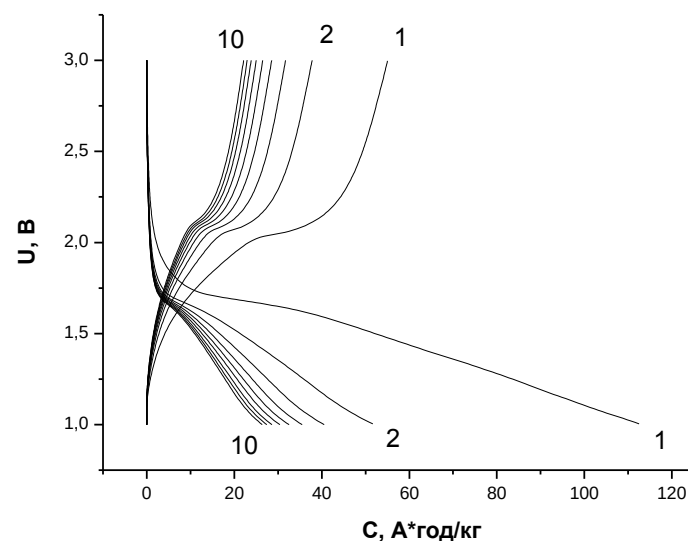


Рис.4.3. Заряд / розрядні криві ЛДС з катодом на основі зразку системи В, відпаленого при 400°C , при значенні густини струму розряду 0.1С на 1-10 розрядних циклах

мальна початкова питома ємність розряду становить 112 А·год/кг. Для зразку характерним є зменшення кінетики реакції впровадження іонів Li^+ в структуру матеріалу при циклюванні, про що свідчить поступове падіння напруги з формуванням плато напруги воколi 1,65 В. Аналогічно, як і для зразка системи В, відпаленого при 200°C, також спостерігається різке падіння величини питомої ємності розряду до значення 52 А·год/кг на 2 циклі та подальше поступове зменшення до 27 А·год/кг на 10 циклі зумовлене зменшенням кінетики реакції оборотної конверсії.

Подібна поведінка матеріалу при гальваностатичному циклюванні ЛДС характерна для зразків системи В при зменшенні значення густини струму до 0.05С. При гальваностатичному циклюванні ЛДС з катодом на основі зразку системи В, відпаленого при 200°C, в діапазоні напруг 3-1 В при величині струму 0.05С (рис. 4.4) максимальна початкова питома ємність розряду становить 1115 А·год/кг. Під час першого розрядного циклу відбувається незворотнє впровадженню іонів Li^+ в структуру матеріалу з основним плато на рівні $\approx 1,8$ В, що може бути пов'язано із незворотною аморфізацією катодного матеріалу та блокуванням в результаті цього транспортних каналів для інтеркаляційних іонів. На другому заряд / розрядному циклі спостерігається різка зміна кута нахилу розрядної кривої в діапазоні напруг 1,5-1 В при зменшенні довжини основного плато, що призводить до падіння величини питомої ємності розряду до значення 140 А·год/кг, яке очевидно зумовлено зменше-

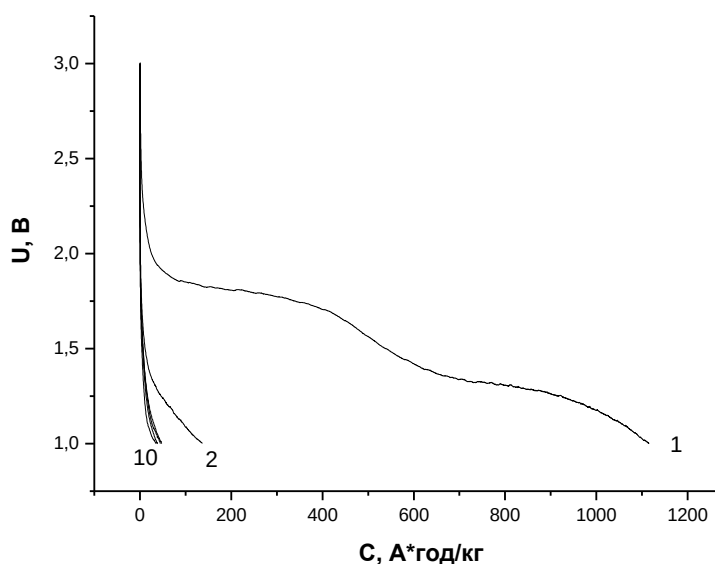


Рис. 4.4. Заряд / розрядні криві ЛДС з катодом на основі зразку системи В, відпаленого при 200°C, при значенні густини струму розряду 0.05С на 1-10 розрядних циклах

нням кінетики реакції оборотної конверсії, перебіг якої розпочинається у вказаному діапазоні. При подальшому циклюванні на 10 циклі спостерігається також зниження напруги основного розрядного плато і значне зменшення його довжини, що супроводжується падінням величини питомої ємності розряду до значення 40 А·год/кг.

Гальваностатичні розрядні криві ЛДС з катодом на основі зразку системи В, відпаленого при 400°C, в діапазоні напруг 3-1 В (рис. 4.5) при значенні густини струму 0.05С загалом повторюють хід відповідних розрядних кривих для цього зразка при значенні густини струму 0.1С, однак характерним є менш стрімке падіння напруги відкритого кола на початковому етапі інтеркаляції, більш високе плато напруги вище 1,7 В. Значення максимальної початкової питомої ємності розряду для матеріалу системи В, відпаленого при 400°C, при значенні густини струму розряду 0.05С становить 134 А·год/кг. На другому заряд / розрядному циклі спостерігається зменшення довжини основного плато, що призводить до падіння величини питомої ємності розряду до значення 85 А·год/кг. При подальшому циклюванні до 10 циклу значення питомої ємності розряду досягає 60 А·год/кг, що свідчить про менше вирождення матеріалу, при малих значеннях густини струму розряду.

Процес циклювання ЛДС з катодом на основі матеріалу системи А, відпаленого при температурі 200°C, в діапазоні 3-1 В характеризується поведінкою, подібною до гальваностатичних циклю-

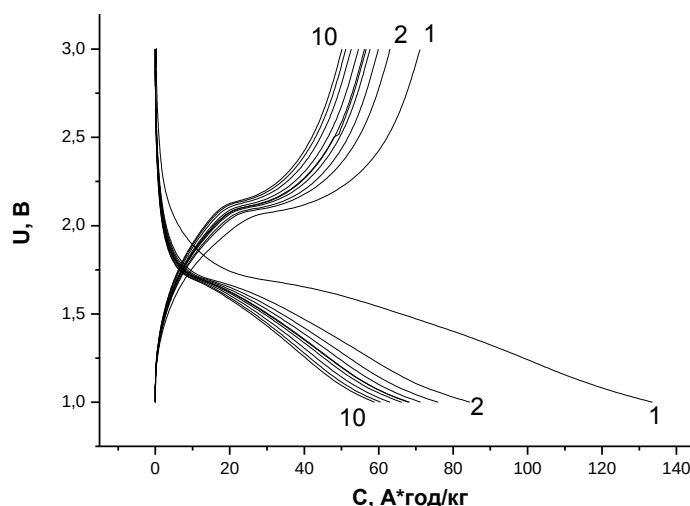


Рис. 4.5. Заряд / розрядні криві ЛДС з катодом на основі зразку системи В, відпаленого при 400°C, при значенні густини струму розряду 0.05С на 1-10 розрядних циклах

вань попередніх матеріалів (рис. 4.6). На другому заряд / розрядному циклі спостерігається зміна кута нахилу розрядної кривої в діапазоні напруг 1,6-1 В зі зменшенням довжини основного плато на рівні $\approx 1,73$ В, що призводить до різкого падіння величини питомої ємності розряду з 530 А·год/кг до значення 240 А·год/кг. Далі, на протязі 10 циклів спостерігається тільки скорочення довжини розрядного плато з незначним падінням характерної напруги при збереженні загального ходу розрядних кривих.

Динаміка зміни вигляду розрядних кривих зразка системи А, відпаленого при 600°C, при циклюванні в діапазоні 3-1 В (рис. 4.7) є схожою до ситуації, яка мала місце при циклюванні зразку системи В, відпаленого при 200°C. Починаючи з другого циклу від-

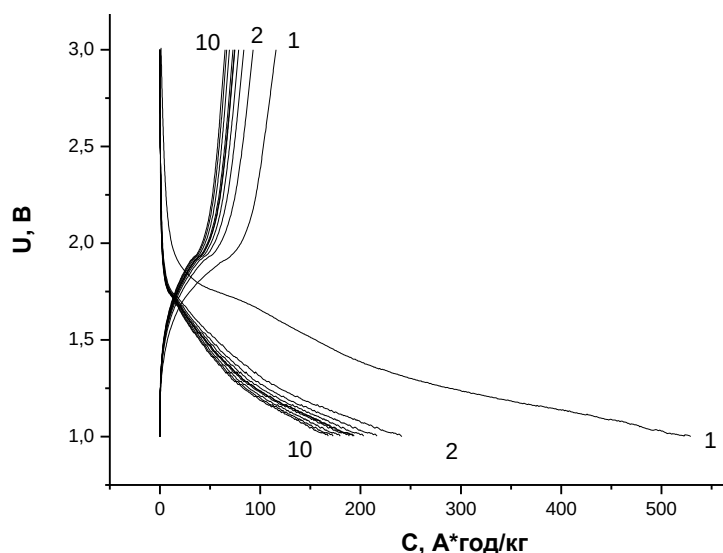


Рис. 4.6. Заряд / розрядні криві ЛДС з катодом на основі зразку системи А, відпаленого при 200°C, при значенні густини струму розряду 0.1С на 1-10 розрядних циклах

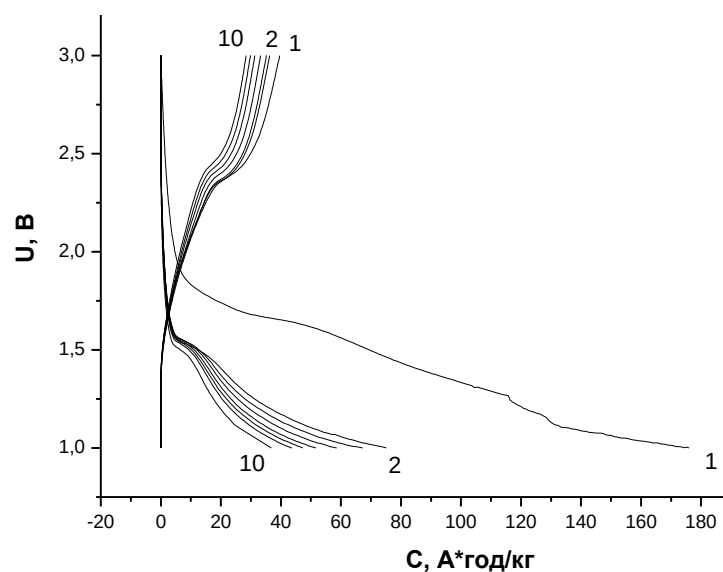


Рис. 4.7. Заряд / розрядні криві ЛДС з катодом на основі зразку системи А, відпаленого при 600°C, при значенні густини струму розряду 0.1С на 1-10 розрядних циклах

бувається поступове зниження напруги розрядного плато, однак в даному випадку характерна напруга залишається нищою. Максимальна початкова питома ємність розряду матеріалу становить $175 \text{ А} \cdot \text{год} / \text{кг}$ та падає на десятому циклі до $40 \text{ А} \cdot \text{год} / \text{кг}$.

На рис. 4.8 представлено криві циклічної стабільності досліджуваних зразків. Динаміка їх зміни для всіх зразків є аналогічною, при цьому характерним є ємнісне згасання порядку 40-55 % вже на 2 циклі заряд / розряд та продовжується до 65-85 % на протязі 10 циклів, що, очевидно, пов'язано із використанням нанорозмірних катодних матеріалів, в результаті чого спостерігається деградація матеріалу зумовлена підвищеною реакційністю до електроліту та збільшенням площі контакту між активним матеріалом і електролітом.

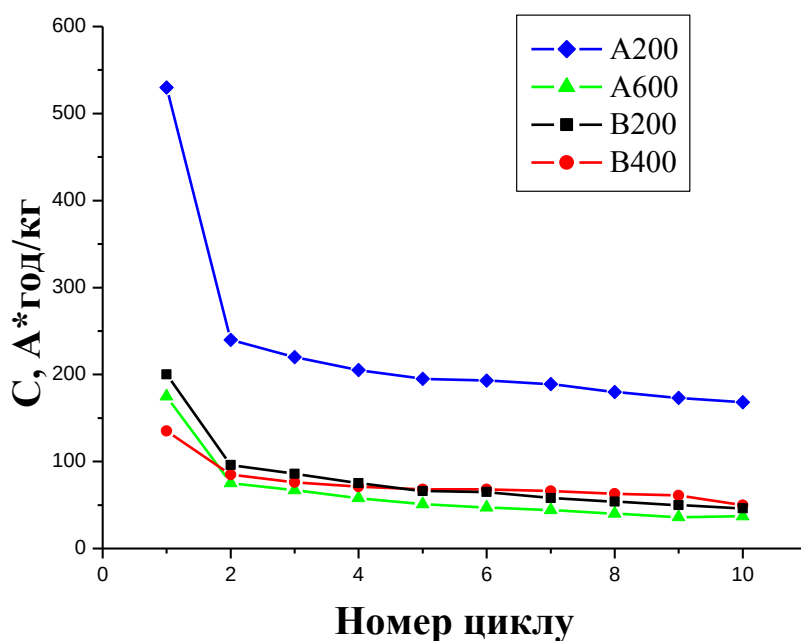


Рис. 4.8. Залежність величини питомої ємності ЛДС із катодами на основі матеріалів A200, A600, B200 та B400 від номеру циклу.

Найвищу початкову питому ємність та найкраще її збереження (65 %) при циклюванні в діапазоні 3-1 В демонструє зразок системи А, відпалений при 200°C , який являється фазовою сумішшю анатаз / брукіт (3 : 2) та володіє найбільшим значенням питомої площі поверхні ($175 \text{ м}^2/\text{г}$) серед дослід-

жуваних. Найбільше ємнісне згасання 85 % зафіксовано для вихідного зразка системи А, до складу якого входять анатаз та брукіт у співвідношенні 2 : 3.

Крім питомої ємності, можна також визначити й інші експлуатаційні параметри електрохімічних комірок живлення, виготовлених на основі досліджуваних матеріалів. До них, насамперед, відносять питому потужність $P_{\text{пит}}$ та і питому енергію $E_{\text{пит}}$, які знаходять за формулами

$$\text{---} \quad \text{---} \quad (4.1)$$

відповідно, де за U_c беруть середню напругу на кривій залежності $U = f(x)$, отримувану в процесі проведення дослідження. У випадку, якщо на даній залежності існує горизонтальне плато, тобто розрядна напруга електрохімічної комірки під час розряду залишається постійною, то за U_c беруть напругу, що відповідає цій ділянці.

На рис. 4.9 наведено порівняльні характеристики питомих енергетичних показників протестованих макетів ЛДС на основі досліджуваних матеріалів. Спостерігаються залежності схожі до ємнісного згасання представленого на рис. 4.8, при цьому найвищі питомі енергетичні показники також демонструє зразок сис-

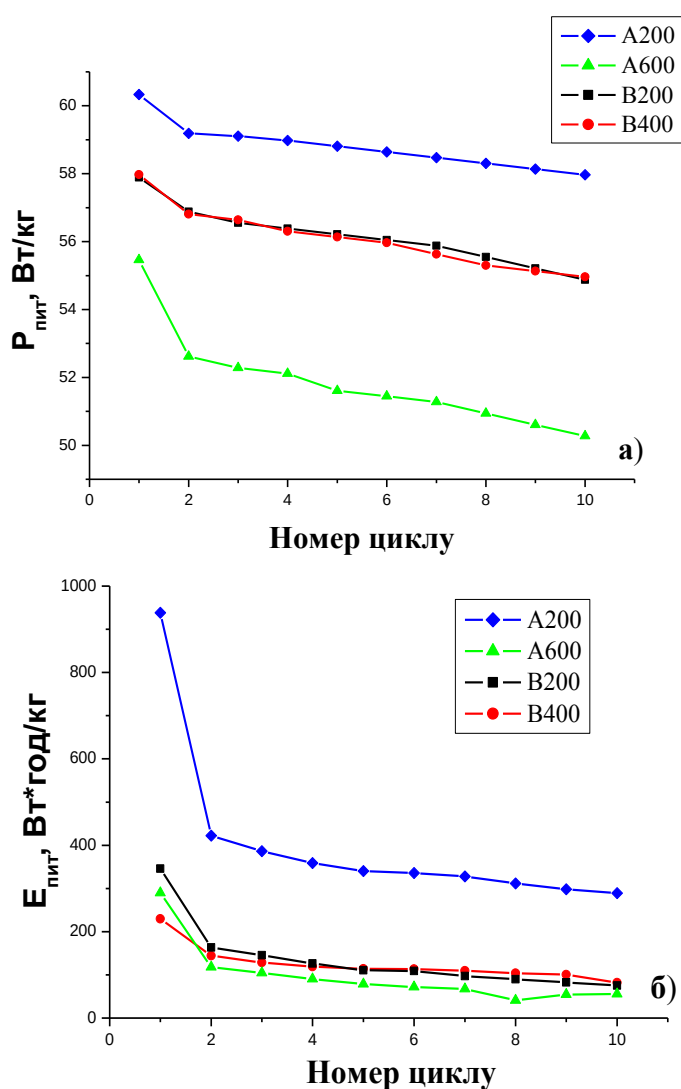


Рис. 4.9. Залежність величин питомої потужності (а) та питомої енергії (б) ЛДС з катодами на основі матеріалів А200, А600, В200 та В400 в діапазоні циклювання 3-1 В від номеру циклу.

теми А, відпалений при 200°C , в діапазоні циклювання 3-1 В ($E_{\text{пит}} \approx 950 \text{ Вт}\cdot\text{год/кг}$, $P_{\text{пит}} \approx 60 \text{ Вт/кг}$). Однак, в той час як енергетичне згасання при циклюванні становить близько 70 % (рис. 4.9, б) питома потужність зменшується лише на $\approx 5 \%$ (рис. 4.9, а).

Необхідно також відмітити той факт, що динаміка зміни питомих енергетичних показників протестованих макетів ЛДС на основі матеріалів системи В, відпалених при температурах 200 та 400°C , є ідентичною, а експлуатаційні параметри електрохімічних комірок живлення з застоосуванням цих зразків становлять приблизно $C \approx 180 \text{ А}\cdot\text{год/кг}$, $E_{\text{пит}} \approx 300 \text{ Вт}\cdot\text{год/кг}$, $P_{\text{пит}} \approx 58 \text{ Вт/кг}$.

4.2. Дослідження катодних матеріалів на основі системи композиту анатаз / брукіт методом циклічної вольтамперометрії

Більш детальну інформацію про перебіг електрохімічних процесів можна отримати з використанням методу, який носить назву циклічної вольтамперометрії чи потенціодинамічного аналізу. Даний метод є одним з основних динамічних методів вивчення електродних процесів. Характеристичною величиною методу потенціометрії є положення піку струму. Метод ЦВА дозволяє визначити швидкість дифузії тільки за визначених значень потенціалу електроду, які відповідають положенню максимуму струму на циклічній вольтамперограмі. Найсуттєвішим недоліком методу є проблема забезпечення умови малої зміни концентрації. Зміщення положення піків на шкалі потенціалів при збільшенні швидкості сканування, що спостерігається навіть для ультратонких електродів за мінімальних швидкостей розгортки, означає відхилення від початкового складу і надає знайденим параметрам змісту ефективних.

Так для оборотних процесів, контрольованих дифузією, потенціали піків вольтамперограм не залежать від швидкості розгортки потенціалу, а різниця потенціалів катодного і анодного піків дорівнює $\Delta E = 58/N \text{ (мВ)}$, де

N – число електронів, що переносяться, причому струми в піках лінійно залежать від кореня квадратного із швидкості розгортки потенціалу. Для необоротних процесів різниця потенціалів катодного і анодного піків є значно більшою, ніж для оборотних процесів, причому потенціали піків лінійно залежать від логарифма швидкості розгортки потенціалу, а залежність струмів в піках від швидкості розгортки лінійна в координатах $I(S^{0,5})$. Потенціали піків адсорбційних процесів не залежать від швидкості розгортки потенціалу, а струми піків прямо пропорційні швидкості розгортки.

На рис. 4.10 наведені циклічні вольтамперограми комірки з катодом на основі матеріалу системи В, відпаленого при температурі 400°C , при різних швидкостях розгортки потенціалу, зняті в діапазоні потенціалів 3-1 В. Катодна частина кривої відноситься до процесу інтеркаляції літію, анодна – від-

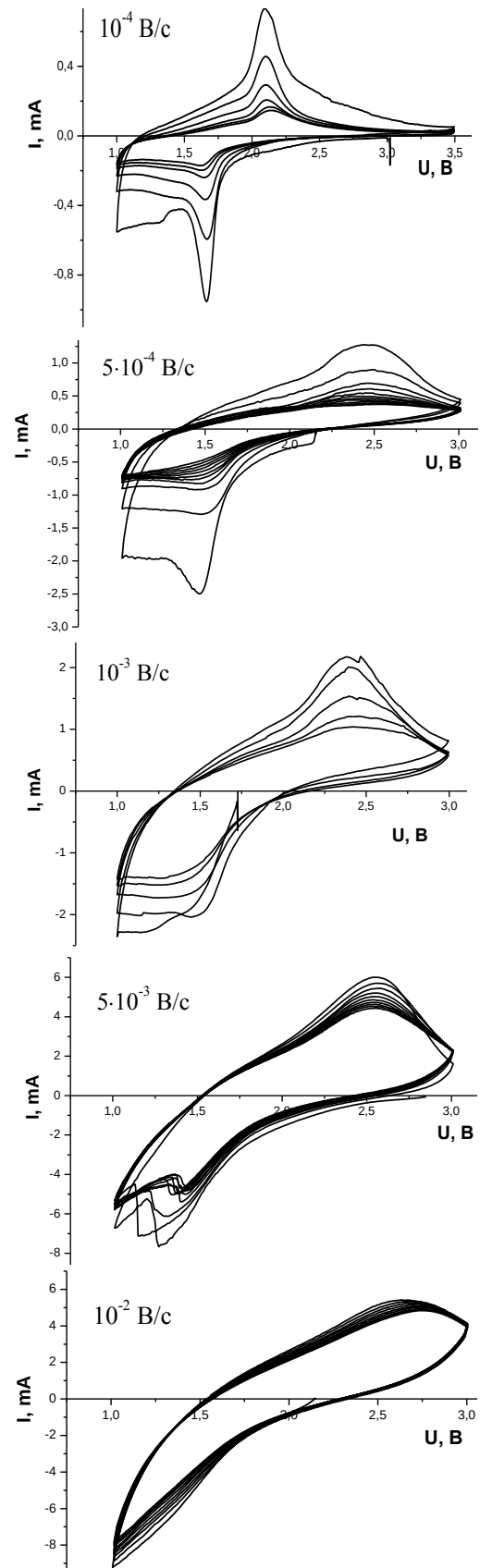


Рис. 4.10. ЦВА криві отримані для ЛДС на основі зразку В400 при різних швидкостях сканування.

бражає процес електрично стимульованої екстракції літію зі структури. З ЦВА кривих видно, що при швидкості циклювання від 10^{-2} В/с окисно/відновні піки не є чітко виражені, проте спостерігається чітка відтворюваність ходу кривої. При швидкості циклювання 10^{-4} В/с пікові струми чітко виражені, але стрімко згасають вже на перших трьох циклах.

Пік струму при 2,1 В на катодній вітці при швидкості 10^{-4} В/с, що відповідає процесу інтеркаляції літію в структуру діоксиду титану, при швидкості 10^{-2} В/с зміщується до положення на рівні 2,7 В. Як видно з рис. 4.11, зі збільшенням швидкості сканування висота і площа редокс піку збільшується внаслідок того, що площа піку, поділена на швидкість сканування дає ємність джерела струму, а вона повинна бути сталою.

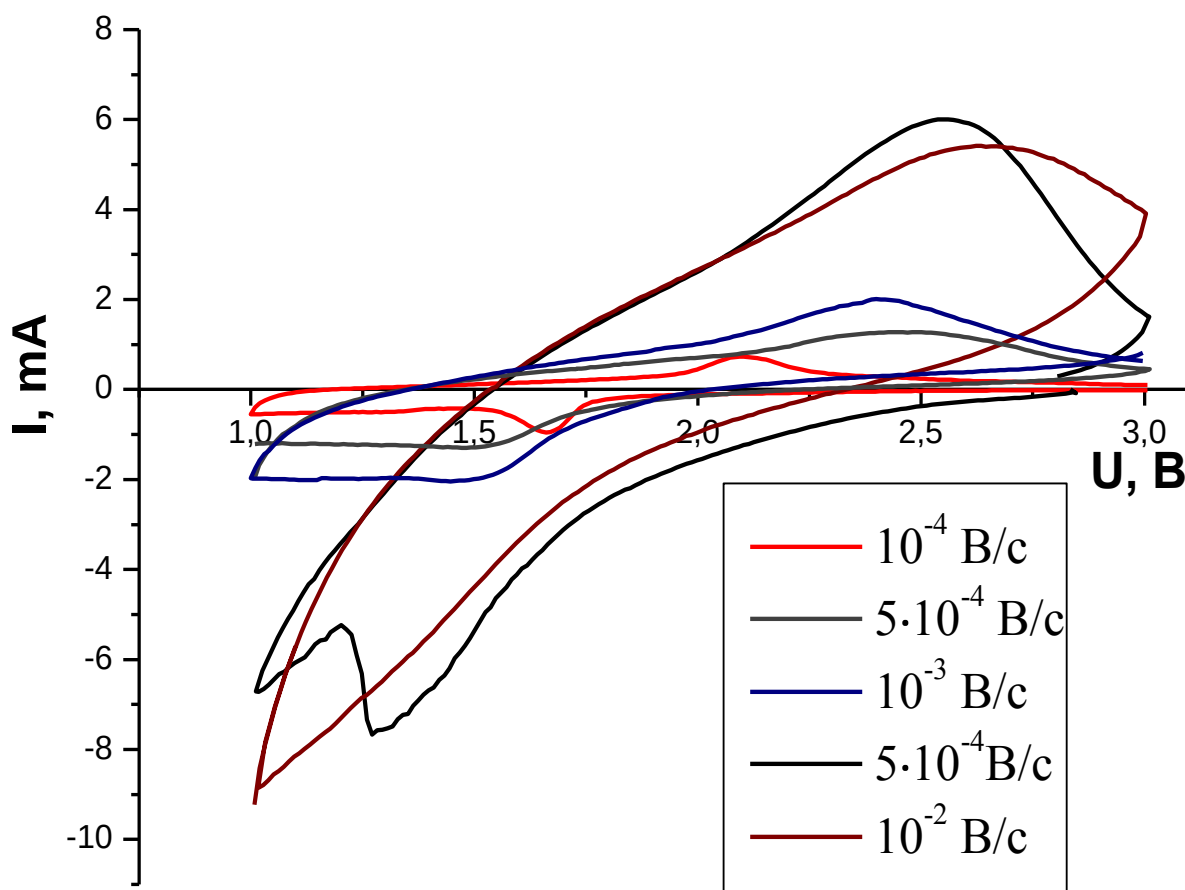


Рис. 4.11. ЦВА криві першого циклу, отримані для ЛДС на основі зразку В400 при різних швидкостях сканування.

Для матеріалу системи В, відпаленого при температурі 200°C , який показав найкращі ПЕХ у своїй серії, поведінка ЦВА кривих (рис. 4.12) має схожий характер до розглянутих вище (рис. 4.10), однак демонструють набагато кращу відтворюваність, навіть при швидкості циклювання 10^{-4} В/с. Не залежно від швидкості сканування відбувається поступове згасання струмових піків, що супроводжується їх зміщенням в процесі циклювання. Так, при швидкості сканування $5 \cdot 10^{-3}$ В/с на початкових етапах циклювання окисно/відновні піки зафіксовано при 1,35 і 2,3 В, потенціальний інтервал складає $\Delta E \approx 0,9$ В. При подальшому циклюванні до 10 циклів потенціальний інтервал поступово зростає до 1,25 В, та супроводжується зменшення величини пікових струмів, що вказує на деградацію та виснаження катодного матеріалу внаслідок перебігу електро-

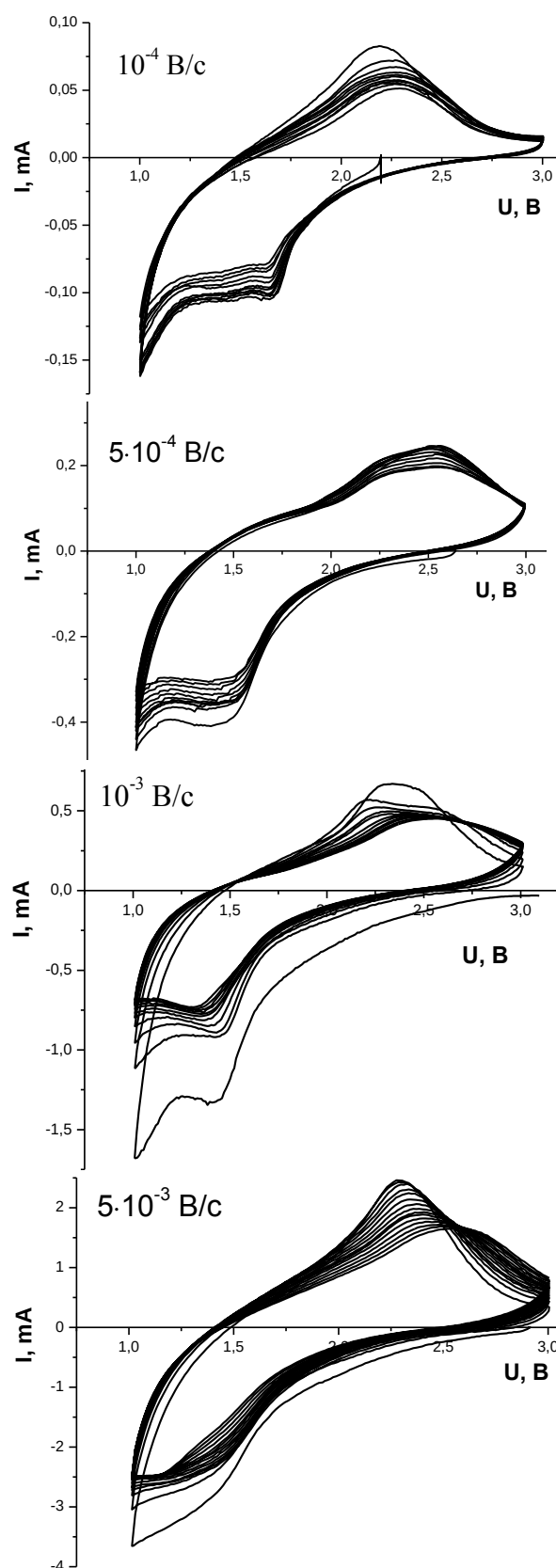


Рис. 4.12. ЦВА криві отримані для ЛДС на основі зразку В200 при різних швидкостях сканування.

хімічних процесів

Така поведінка ЦВА кривих не фіксувалась для зразку системи В, відпаленого при 400°C , який має у своєму складі крім анатазу та брукіту, ще й фазу рутилу. Розгортка по швидкості сканування зразку системи В, відпаленого при 200°C (рис. 4.13), демонструє не такі чіткі та відповідно менші значення величини пікових струмів, ніж зразку системи В, відпаленого при 400°C . Хоча ЦВА криві характеризуються схожими змінами висоти і площі редокс піку при збільшенні швидкості сканування. Пік струму при 2,2 В на катодній вітці при швидкості 10^{-4} В/с, що відповідає процесу інтеркаляції літію в структуру діоксиду титану, при швидкості $5 \cdot 10^{-3}$ В/с зміщується лише до положення на рівні 2,3 В, що характеризує матеріал як більш придатний до циклювання.

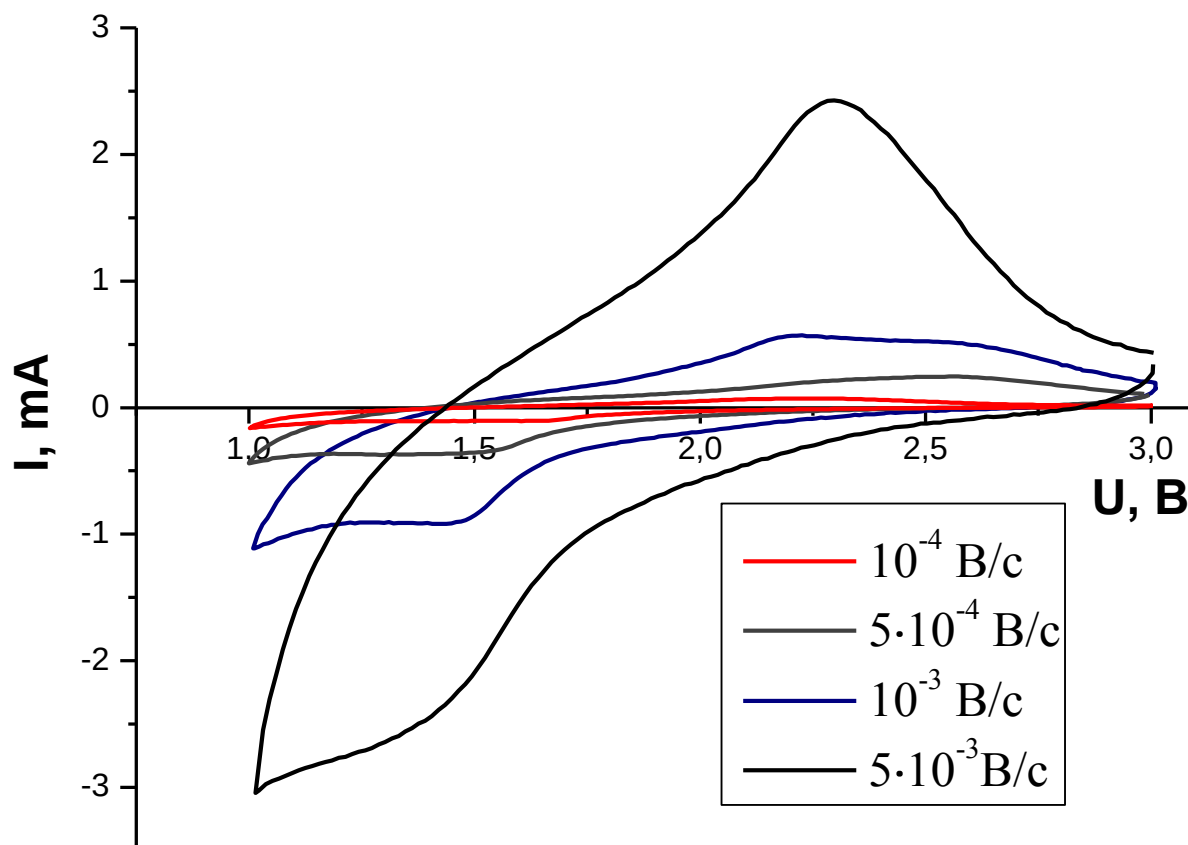


Рис. 4.13. ЦВА криві першого циклу, отримані для ЛДС на основі зразку В200 при різних швидкостях сканування.

На рис. 4.14 наведені циклічні вольтамперограми ЛДС з катодом на основі вихідного матеріалу системи В. Зразок характеризується найменшою питомою площею поверхні серед досліджуваних – $10 \text{ м}^2/\text{г}$ та співвідношенням фаз анатазу та брукіту близько $1:1$. Найкращу відтворюваність демонструють ЦВА криві при швидкості циклювання 10^{-3} В/с , при незначному зміщенні струмового піку. Натомість при швидкості сканування $5 \cdot 10^{-4} \text{ В/с}$ окисно / відновні піки зміщуються з 2,7 в до 2 В на 10 циклі, що супроводжується зменшенням потенціального інтервалу з 1,2 до 0,5 В. При швидкості сканування $5 \cdot 10^{-3} \text{ В/с}$ струмові піки стрімко згасають, зміщуючись у бік більших напруг. Така поведінка, очевидно, вказує на деградацію та виснаження катодного матеріалу внаслідок перебігу електрохімічних процесів.

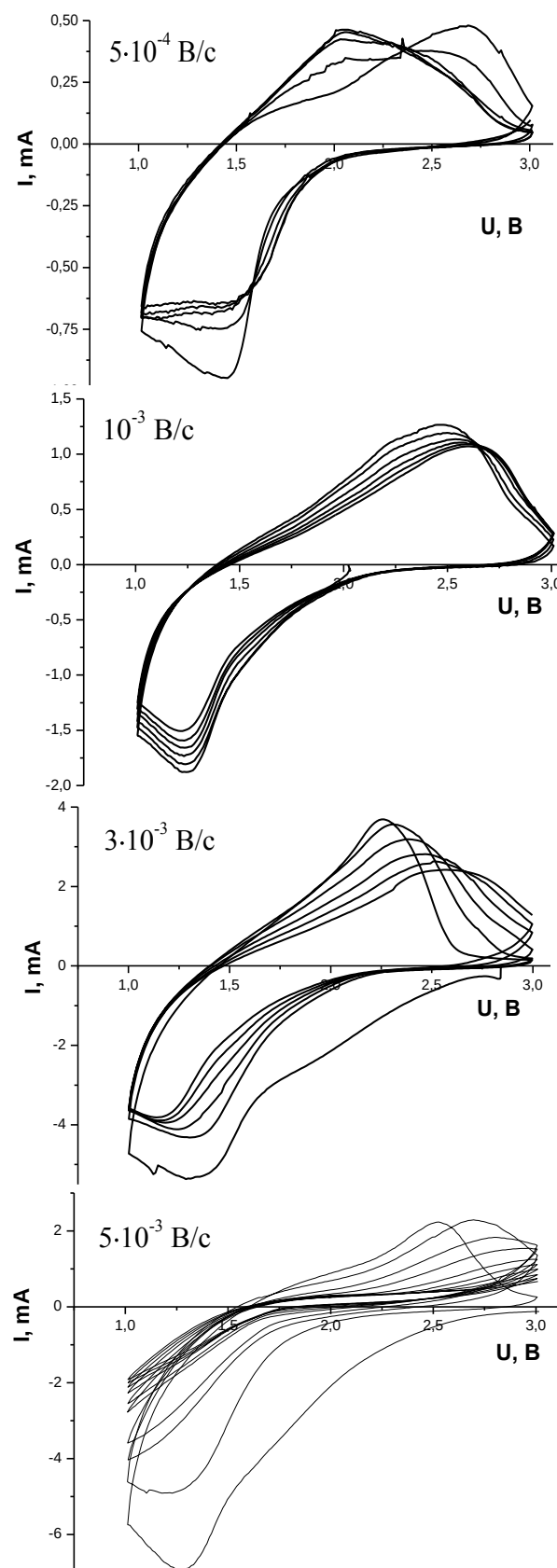


Рис. 4.14. ЦВА криві отримані для ЛДС на основі вихідного зразку системи В при різних швидкостях сканування.

Розгортка по швидкості сканування вихідного зразку системи В (рис. 4.15) в діапазоні 3-1 В показує, не характерну для попередніх зразків динаміку зміни окисно / відновних піків. Відповідно до збільшення швидкості сканування висота і площа редокс піку змінюється не лінійно. Пік струму знаходиться на $\approx 2,5$ В при швидкостях сканування $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-3}$ В/с, та 2,2 В – при $3 \cdot 10^{-3}$ В/с.

На рис. 4.16 наведені циклічні вольтамперограми ЛДС з катодом на основі матеріалу системи В, відпаленого при 600°C , для якого домінуючою являється фаза рутилу. Як і для матеріалів, відпалених при 200 та 400°C , для зразку характерне збільшення висоти та площі редокс піку при збільшенні швидкості сканування. Також спостері-

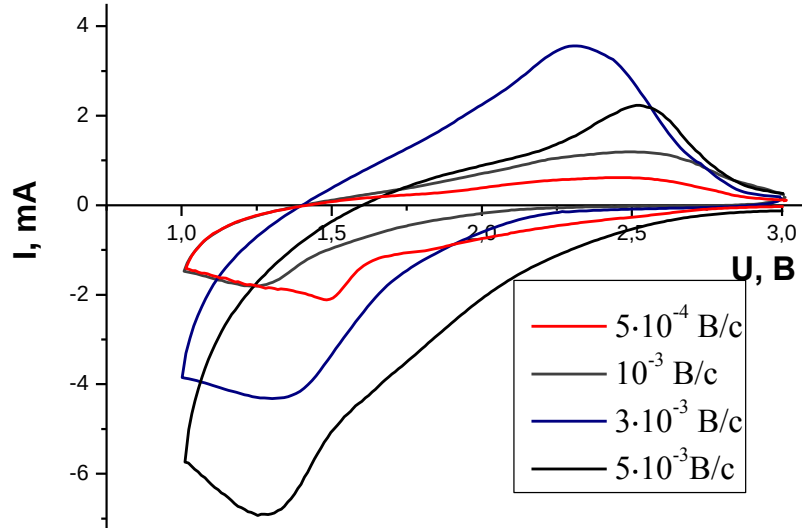


Рис. 4.15. ЦВА криві першого циклу, отримані для ЛДС на основі вихідного зразку системи В при різних швидкостях сканування.

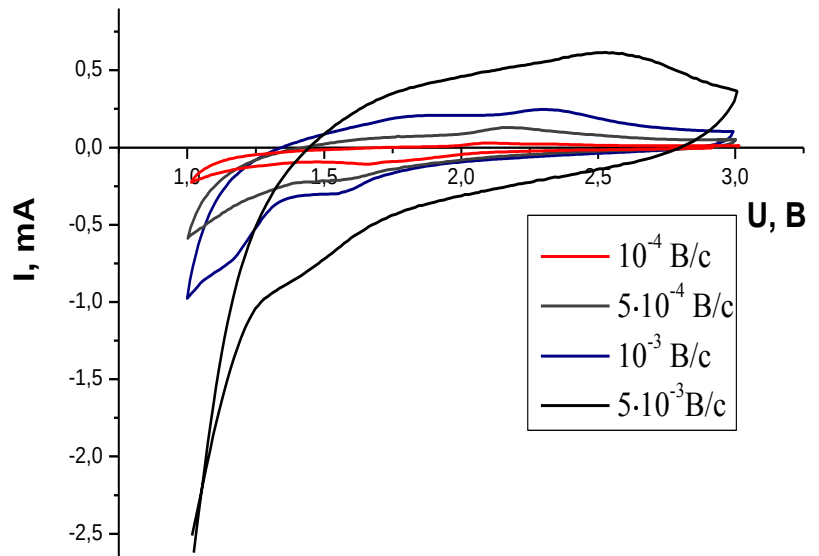


Рис. 4.16. ЦВА криві першого циклу, отримані для ЛДС на основі зразку В600 при різних швидкостях сканування.

гається зміщення окисно / відновних піків від 2,1 до 2,6 В при відповідному збільшенні швидкості циклювання з 10^{-4} до $5 \cdot 10^{-3}$ В/с. Однак, на відміну від попередніх зразків, величина пікових струмів для матеріалу системи В, відпаленого при 600°C , є незначною та не досягає значень більших 0,5 мА (рис. 4.17). На ЦВА кривих спостерігається по два нечітких струмових піки, проте вони поступово згасаючи зливаються в один, а при швидкості сканування $5 \cdot 10^{-3}$ В/с окисно/відновні піки не є чітко виражені, що не дозволяє однозначно трактувати результати експерименту. Даний матеріал також не відзначається значними ПЕХ, що обмежує можливості його застосування для ЛДС.

Детально розглянувши серію зразків системи В, для системи А було розглянуто зразки, отримані відпалом при температурі 200 та 600°C , відповідно до їх ПЕХ.

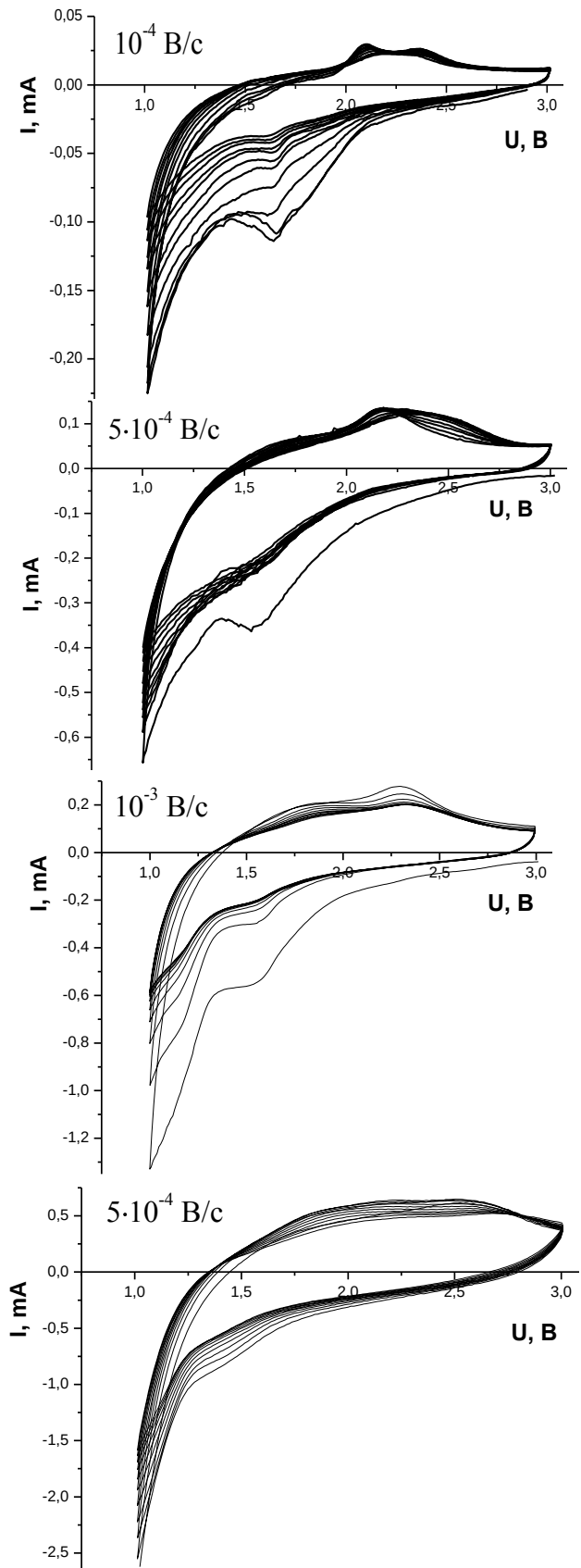


Рис. 4.17. ЦВА криві отримані для ЛДС на основі зразку В600 при різних швидкостях сканування.

Так, для матеріалу системи А, відпаленого при температурі 200°C , струмові практично піки зміщуються при зміні швидкості сканування з $5 \cdot 10^{-4}$ та $5 \cdot 10^{-3}$ В/с, залишаючись на рівні близько 2,25 В на початкових етапах циклювання (рис. 4.18). Характер зміни висоти і площі редокс піку при збільшенні швидкості сканування схожими до відповідних змін для зразку системи В, відпаленого при температурі 200°C . При швидкості $5 \cdot 10^{-4}$ В/с ЦВА криві не демонструють належну відтворюваність, окисно / відновні піки зміщуються в область більших напруг, поступово згасаючи. Однак, при швидкості сканування $5 \cdot 10^{-3}$ В/с спостерігається краща відтворюваність. На ЦВА кривих зафіксовано окисно / відновні піки на початкових етапах циклювання при 1,4 і 2,3 В що вказує на значний вплив поляризаційних ефектів при роботі ЛДС оскільки потенціальний інтервал складає $\Delta E \approx 0,9$ В. Очевидно зафіксований результат є основною причиною спостережуваного ємнісного згасання порядку. При подальшому циклюванні до 10 циклів потенціальний інтервал поступово зростає до 1,3 В, проте не зменшення величини пікових струмів,

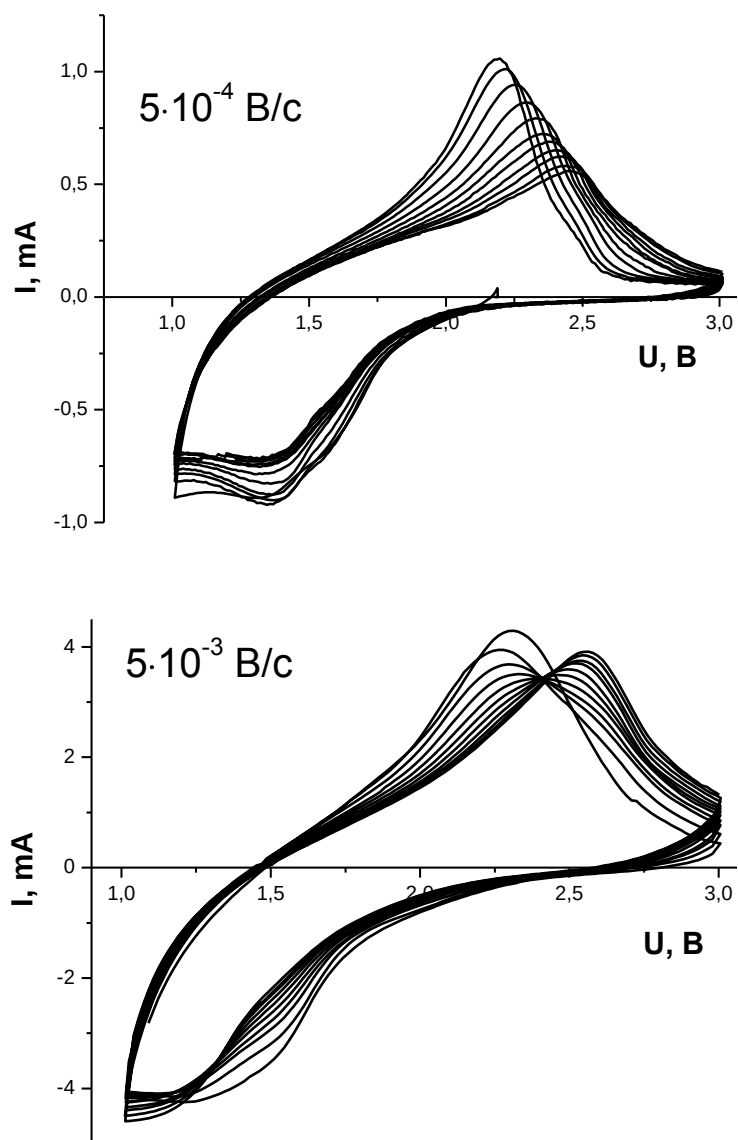


Рис. 4.18. ЦВА криві отримані для ЛДС на основі зразку А200 при х швидкостях скаування $5 \cdot 10^{-4}$ та $5 \cdot 10^{-3}$ В/с.

На ЦВА кривих зафіксовано окисно / відновні піки на початкових етапах циклювання при 1,4 і 2,3 В що вказує на значний вплив поляризаційних ефектів при роботі ЛДС оскільки потенціальний інтервал складає $\Delta E \approx 0,9$ В. Очевидно зафіксований результат є основною причиною спостережуваного ємнісного згасання порядку. При подальшому циклюванні до 10 циклів потенціальний інтервал поступово зростає до 1,3 В, проте не зменшення величини пікових струмів,

що вказує на деградацію та виснаження катодного матеріалу внаслідок перебігу електрохімічних процесів не спостерігається, що також характеризує матеріал як придатний до циклювання та використання в якості основи для катодів ЛДС.

ЦВА криві матеріалу системи А, відпаленого при температурі 200°C , не дозволяють дати однозначну оцінку експериментальним результатам (рис. 4.19). Так, при швидкості сканування $5 \cdot 10^{-3} \text{ В/с}$ навні окисно / відновні піки на початкових етапах циклювання відповідно при 1,4 і 2,6 В, потенціальний інтервал

складає $\Delta E \approx 1,2 \text{ В}$. При подальшому циклюванні до 10 циклів потенціальний інтервал поступово зростає до 1,6 В та супроводжується зменшення величини пікових струмів, що вказує на деградацію та виснаження катодного матеріалу. Цікавим є хід ЦВА кривих при швидкості сканування $5 \cdot 10^{-4} \text{ В/с}$ на початкових етапах циклювання спостерігаються по 2 окисно / відновні піки при 1,8 і 2,3 В та 1,2 і 1,45 В, які поступово згасають, зливаючись в один струмовий пік, відповідно. Подібна поведінка ЦВА кривих спостерігалась для вихідного зразку системи В, що, можливо, пов'язано з фазовим складом матеріалу, а саме з присутністю рутилу $> 40 \text{ мас. \%}$.

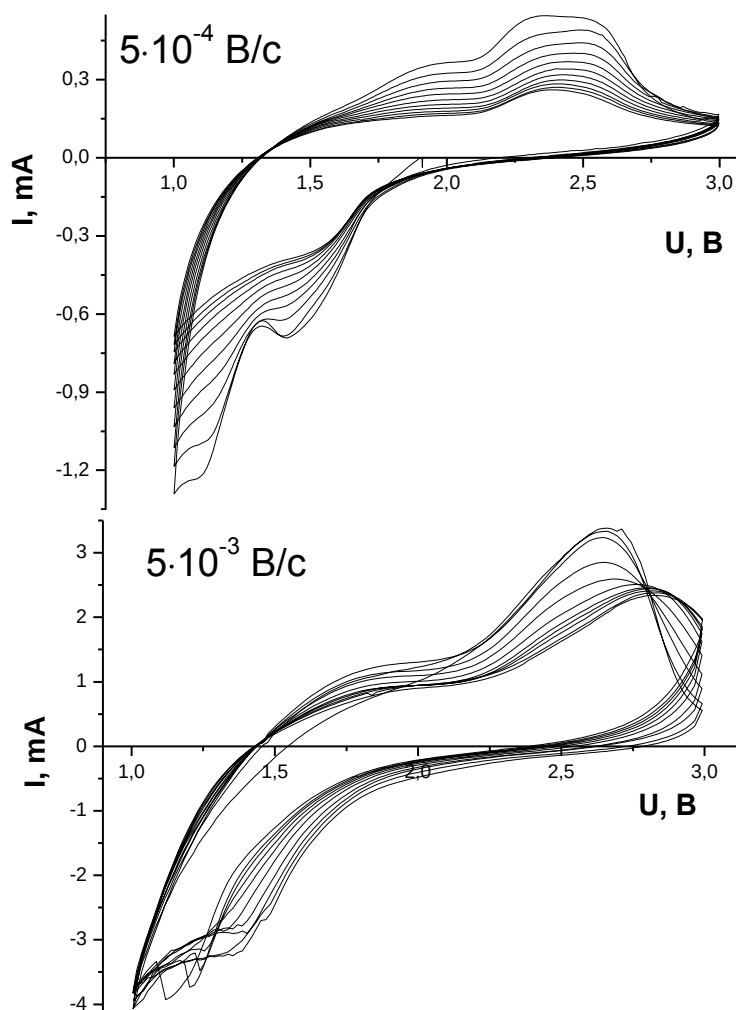


Рис. 4.19. ЦВА криві отримані для ЛДС на основі зразку А600 при швидкостях скаування $5 \cdot 10^{-4}$ та $5 \cdot 10^{-3} \text{ В/с}$.

Додатково досліджувались зразки системи S в діапазоні 3-1 В. Для цієї серії були отриманні найкращі результати для зразку S2 (рис. 4.20). Окисно / відновні піки на ЦВА кривих не є чітко вираженими, що не дозволяє однозначно трактувати результати експерименту. Відповідно можна стверджувати, що матеріали системи S не придатні до циклювання ЛДС.

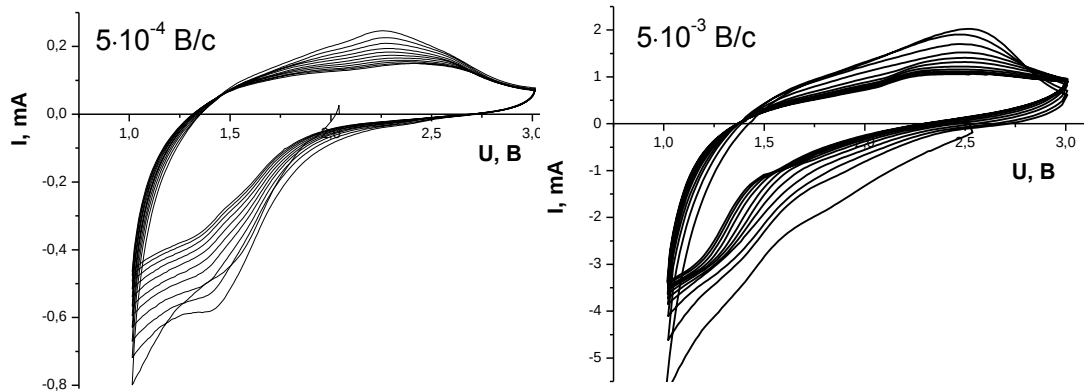


Рис. 4.20. ЦВА криві, отримані для ЛДС на основі зразку S2 при швидкостях сканування $5 \cdot 10^{-4}$ та $5 \cdot 10^{-3}$ В/с.

Величини зарядної та розрядної питомих ємностей ЛДС з катодом на основі матеріалу системи В, відпаленого при температурі 400°C , спадають за законом, близьким до експонентційного. Стабілізація розрядних ємностей для ЛДС на основі досліджуваних матеріалів при швидкостях сканування 10^{-4} та $5 \cdot 10^{-4}$ В/с відбувається для значень близько 85 та $75 \text{ A} \cdot \text{год/кг}$, відповідно.

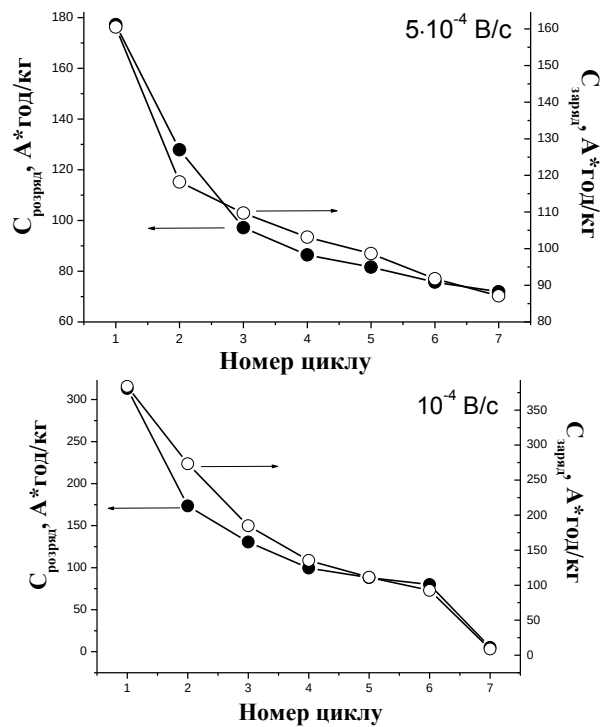


Рис. 4.21. Залежності заряд/розрядної ємності зразку B400 від номера циклу

4.3. Дослідження фотокаталітичної активності у процесах деструкції органічних барвників за участю композиту анатаз / брукіт

4.3.1. Параметри, які впливають на фотокаталітичну активність діоксиду титану

Як вже згадувалось у попередніх розділах, діоксид титану існує в трьох модифікаціях: рутил, анатаз і брукіт. Серед них як фотокаталізатор традиційно використовується анатазна модифікація. Проте в літературі є відомості про збільшення фотокаталітичної активності TiO_2 , коли він складається зі змішаних фаз, наприклад анатаз і брукіт або анатаз і рутил.

З останніх наукових публікацій [186, 187] відомо, що найбільшу фотокаталітичну активність має нестабільна модифікація брукіт. Однак, на жаль, цю модифікацію в чистому вигляді досить складно отримати в лабораторних умовах. Та все ж дослідники намагаються знайти метод синтезу і відповідні до нього умови для отримання у складі фотокаталізатора якомога більше саме брукітної модифікації.

Найбільш широко в науковій літературі вивчений фотокаталізатор P25 виробництва фірми Degussa на основі TiO_2 , який являє собою трифазну суміш: аморфна фаза, анатаз і рутил. Його хімічний склад такий: анатаз — приблизно 80 %, рутил — близько 15 %, решта — аморфна фаза. Дослідження з фотокаталітичної деструкції органічних полютантів на цьому каталізаторі показали, що фотокаталітична активність корелює з розміром кристалітів, пористістю і ступенем кристалічності. В цілому визначено, що чим нижчий розмір кристалітів і вищий ступінь кристалічності та пористість (питома площа поверхні), тим більша фотоактивність каталізатора. Для досягнення більш раціональних характеристик TiO_2 користуються різними методами синтезу і прийомами в процесі синтезу фотокаталізатора, і в цьому сенсі вже досягнуті певні успіхи.

На ступінь фотокаталітичної активності TiO_2 пропорційно впливає

кількість електронів, що утворюються в зоні провідності за рахунок поглинання ультрафіолетового випромінювання. Крім цього, фотокаталітична ефективність матеріалу залежить від кількості електронів навколо енергії Фермі, а значить, ширини забороненої зони. З метою зменшення ширини забороненої зони діоксид титану модифікують. Модифікація досягається за рахунок допування металами, створення композитів на основі двох напівпровідників, оксидних нанесених систем тощо.

Нанесення металевих допantів (зазвичай благородних металів, а останнім часом і d-металів) на поверхню напівпровідника істотно змінює фізико-хімічні властивості поверхні, завдяки чому змінюються й фотокаталітичні властивості. Наявність металу на поверхні TiO_2 може змінювати кінцевий склад продуктів і/або швидкість фотокаталітичної реакції. Фотокаталітичний процес на таких нанесених системах можливий за умови незначного покриття напівпровідника металом. У праці [188] було показано, що при масовій концентрації Pt 10 % металом покрито 6 % поверхні. Таким чином, у цьому випадку досить значна частина поверхні напівпровідника доступна для активації світлом. При цьому на контакті метал—напівпровідник виникає бар'єр Шотткі, де метал грає роль власне каталізатора за рахунок зміни електронної структури напівпровідника. Після збудження електрон мігрує до металу, яким він і захоплюється, а електрон-діркова рекомбінація пригнічується. Дірки дифундують до поверхні напівпровідника, де вступають у фотокаталітичні реакції. Зменшення електронної густини в напівпровіднику веде до збільшення кислотності гідроксидних груп на поверхні, що також впливає на фотокаталітичні властивості напівпровідника. На практиці особливо часто використовується система Pt/TiO_2 . Нанесення платини на поверхню TiO_2 є особливо ефективним для фотокаталітичних реакцій, у яких виділяється газ.

Створення композитів (у тому числі гетероструктур) на основі двох напівпровідників становить перспективний напрям для збільшення

ефективності фотокаталітичного процесу завдяки кращому розподілу зарядів і розширенню діапазону діючого світла. Так, наприклад, для композиційного фотокаталізатора CdS-TiO_2 за використання кванта світла менше 3,2 еВ (ширина забороненої зони TiO_2), але більше 2,5 (ширина забороненої зони CdS), його енергії не вистачає для прямого збудження TiO_2 , однак цілком достатньо для переносу електрона з валентної зони CdS в зону провідності. Відповідно до цієї схеми дірки, що утворилися у валентній зоні CdS в результаті збудження, залишаються у частинці CdS , тоді як електрон переноситься в зону провідності TiO_2 , завдяки чому і збільшується ефективність фотокаталітичного процесу. Розділені електрони і дірки потім можуть брати участь у процесі електронного переносу на поверхні за участю адсорбату.

У гетерогенному фотокаталізі беззаперечно визнана важливість ролі координаційної ненасиченості поверхневих атомів (центрів). Існує безліч прикладів того, що нанесені системи значно активніші, ніж масивні оксиди. Як правило, нанесені оксидні системи являють собою інертні чи малоактивні підкладки (SiO_2 , MgO , Al_2O_3 тощо), які містять окремі атоми або іони перехідних металів. У нанесених системах атоми (іони) зазвичай добре дисперговані на поверхні носія і не утворюють поверхневої фази оксиду. Такі системи показують значну швидкість фотокаталітичної реакції порівняно з чистим TiO_2 .

Існують й інші методи інтенсифікації фотокаталітичної активності та збільшення її у видимий діапазон випромінювання. Проте найбільш ефективними, на наш погляд, є метод нанесення металів на поверхню TiO_2 або створення на основі останнього нанокompозитів. У першому випадку введення іона металу в кристалічну ґратку діоксиду титану сприяє утворенню системи з однорідною електронною структурою, при зміні складу якої можна отримати заборонену зону бажаної ширини. У другому випадку створення гетероструктур з р-п, п-п, р-р-гетеропереходами дасть змогу отримати каталізатори з шириною забороненої зони в діапазоні 1-3,5 еВ.

Вплив фазового складу на фотокаталітичну активність

Фазовий склад є одним з ключових параметрів, що визначають фотокаталітичну активність. В більшості випадків анатаз проявляє більш високу фотокаталітичну активність, ніж рутил [189, 190]. Аморфний діоксид титану не проявляє фото каталітичну активність. В рідко фазних реакціях саму високу активність часто проявляють зразки з високим вмістом рутилу [39]. Ймовірно це пов'язано з тим, що частинки рутилу маєть більший розмір, ніж частинки анатазу. Однак, чистий рутил проявляє високу активність в рідких випадках [39, 89]. Прокалювання зразків чистого рутилу часто призводить до зниження активності.

Вплив морфології частинок на фотокаталітичну активність

Розмір первинних частинок розглядається як один з основних параметрів, які здійснюють вплив на фото каталітичну активність. При цьому одні й ті ж самі серії зразків проявляють різні відносні активності в реакціях, що проходять в рідкій і газовій фазах.

В газофазових реакція найбільшу активність маєть зразки TiO_2 з високої площею поверхні і малим розміром первинних частинок. Широко відомий діоксин титану Degussa P25 проявляє не саму високу активність в газовій фазі.

Для фотокаталітичного окислення трихлоретилена максимальна конверсія спостерігалась на анатазномі TiO_2 з розміром частинок 7 нм. Збільшення розмірів аж до 27 нм і зменшення до 2,3 нм призводило до падіння активності. Зменшення розмірів вторинних частинок вело до монотонного збільшенню активності [58]. При газофазному окисленні гексана найбільша активність спостерігалася при розмірах частинок анатазу 10-12 нм. При фотокаталітичному окисленні парів ацетону найбільша активність спостерігалася при розмірах кристалітів близько 12 нм [191]. В іншій серії зразків, отриманих гідролізом TiCl_4 і прожарюванням при різній температурі, максимальну активність мали кристаліти розміром 15 нм [38]. В роботі [61] високу активність в окисленні ацетону проявив зразок TiO_2 з

розміром частинок 8-13 нм. В реакції фотокаталітичного окислення парів толуолу найбільшою активністю володів TiO_2 з розміром первинних частинок 6 нм [192]. Таким чином, оптимальний розмір початкових частинок для газофазних реакцій становить 6-15 нм.

Найбільшу активність в рідкій фазі виявляють зразки з великим розміром пір, великими частками і низькою площею поверхні ($3 \text{ м}^2/\text{г}$). При цьому збільшенням вмісту рутилу в певних межах не погіршує активність. Найбільш відомий високоактивний фотокаталізатор в рідкій фазі - Degussa P25, що має розмір первинних частинок рутилу і анатазу 90 і 37 нм і площа поверхні $50 \text{ м}^2/\text{г}$ [193].

Найбільша швидкість руйнування трихлоретилена в водній суспензії діоксиду титану спостерігалася при розмірах частинок TiO_2 28 нм (попередник $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$) і 23-39 нм (попередник $\text{Ti}(\text{OEt})_4$). Такі зразки містили до 46% рутилу. При введенні SiO_2 оптимальним був розмір часток TiO_2 19-22 нм. Синтезований з TiOSO_4 з прокалюванням 24 год при 700°C порошок анатазного TiO_2 , що містить кристаліти розміром 78 нм, показав високу швидкість фотокаталітичного окислення барвника метиленового блакитного [194].

Більші частинки TiO_2 необхідні для рідкофазного фотокаталітичного окислення, ймовірно, внаслідок обмежень на транспорт реагентів в порах. При фотокаталітичному окисненні за участю розчиненого кисню його концентрація зазвичай не перевищує 1 мМ, тоді як концентрація речовини, що окислюється, може бути набагато більшою. Обмеження на транспорт кисню можуть призводити до спостережуваної залежності швидкості окислення мурашиної кислоти від температури прожарювання. При окисненні в кисневій середовищі швидкість окислення зростає з підвищенням температури прожарювання до $400\text{-}600^\circ\text{C}$. Це відповідає розмірам частинок 15 нм. При декарбоксилюванні оцтової кислоти за відсутності кисню швидкість реакції максимальна на непрожареному TiO_2 , що має розмір часток 2-5 нм.

Фотокаталітичне окислення фенолу в аерированій водній суспензії TiO_2 проходило з найбільшою швидкістю на зразках TiO_2 з розміром частинок 25-40 нм. Цей діапазон розмірів відповідає температурам прожарювання 500-600°C. Однак у випадку TiO_2 , синтезованого з TiOCl_2 , і перекису водню в якості окислювача найбільша швидкість окислення фенолу спостерігалася при розмірах частинок 60-110 нм.

Таким чином, в реакціях рідкофазного окислення оптимальний розмір часток знаходиться в межах 15-110 нм.

Вплив стану поверхні на фотокаталітичну активність

Присутність домішок може впливати на фотокаталітичну активність як негативно, так і позитивно. Вважається, що присутні на поверхні чистого TiO_2 гідроксильні групи необхідні для поділу фотогенерованих зарядів. Швидкість і кількість фотоадсорбції кисню зменшується при видаленні гідроксильних груп прокалюванням або заміщенням на Cl. Регидратация поверхні веде до відновлення швидкості фотоадсорбції кисню. Однак прожарювання метатитанової кислоти, що початково містить велику кількість гідроксильних груп, призводить до зростання швидкості ізотопного обміну граткового і газофазного кисню і досягнення максимуму при температурі 500°C. Швидкість фотокаталітичного окислення етанолу показує такий же максимум. Причому ізотопний обмін кисню зупиняється до тих пір, поки не буде витрачений на окислюється CO. Це свідчить про загальні інтермедіатами обох реакцій. Дослідження зразків з різним вмістом гідроксильних груп встановило, що фотогенеровані дірки і електрони захоплюються різними центрами, причому на прожарених зразках електрони захоплюються об'ємними центрами. Це веде до зменшення швидкості переносу електрона на адсорбовані частинки, тобто зменшенню фотокаталітичної активності.

Визначення фотокаталітичної активності зразків TiO_2 з різним вмістом гідроксильних груп показала, що активність росте тільки до певної кількості гідроксильних груп. Аналогічно було знайдено, що гідротермально

оброблений TiO_2 з великою кількістю гідроксильних груп менш активний, ніж аналогічний прожарений TiO_2 . Слід, однак, зазначити, що гідротермально оброблений TiO_2 містив не тільки більшу кількість гідроксильних груп, а й більшу кількість дефектів, що і могло призводити до меншої фотокаталітичної активності в окисненні трихлоретилену. В роботі [195] показано, що гідротермальна обробка призводить до збільшення активності в окисненні парів ацетону до максимуму тільки за певного часу обробки, тобто для максимальної активності потрібна певна кількість гідроксильних груп.

Допування натрієм призводить до зниження фотокаталітичної активності, причому обробка 1 М гідрооксидом натрію знижує активність до нуля, а обробка 1 М NaNO_3 знижує активність на 50 %. Введення домішок лантаноїдів лантану і ітрію в кількості 0,5-5 % може підвищувати фотокаталітичну активність TiO_2 .

Позитивний вплив лантаноїдів пов'язаний з пригніченням зростання розмірів кристалітів анатазу під час синтезу TiO_2 і підвищенням констант адсорбції реагуючих речовин. Допування іонами Be^{2+} також може призводити до підвищення активності, що спостерігали в реакції виділення водню. Додавання цирконію до TiO_2 може збільшувати його фотокаталітичну активність.

Сульфатування поверхні TiO_2 значно збільшує фотокаталітичну активність. Існують два методи сульфатування. При високотемпературному сульфатуванні зразки аморфного або кристалічного TiO_2 витримують в розчині H_2SO_4 , сушать і прожарюють. При низькотемпературному сульфатуванні зразки обробляють в розчині H_2SO_4 , промивають і сушать. Обидва способи призводять до зростання активності. Підвищення концентрації сірчаної кислоти при другому способі обробки призводить до збільшення активності в окисненні ацетону, яка корелює з кількістю кислотних центрів на поверхні фотокаталізатора.

Обробка TiO_2 азотною кислотою призводить до зменшення

фотокаталітичної активності прожарених зразків. Обробка фосфорною кислотою сильно знижує фотокаталітичну активність, зокрема, знижує швидкість окислення фенолу.

4.3.2. Фотокаталітичні дослідження синтезованих матеріалів

Фотокаталітичні дослідження матеріалів систем А та В показали, що реакція фотодеструкції при застосуванні вихідного та отриманого відпалом при температурі 200 °С матеріалів системи А розпочинається з затримкою 65-75 хв зі зменшенням концентрації барвника вдвічі ще через близько 130 хв (рис. 4.23). У випадку вихідного та відпаленого при температурі 200 °С матеріалів системи В швидкість знебарвлення незначна, впродовж 200 хв концентрація знижується на 10 %.

Для матеріалів обох систем, отриманих відпалом при температурах 400 та 600 °С, спостерігається значно вища каталітична активність, причому для матеріалу з значним домі-

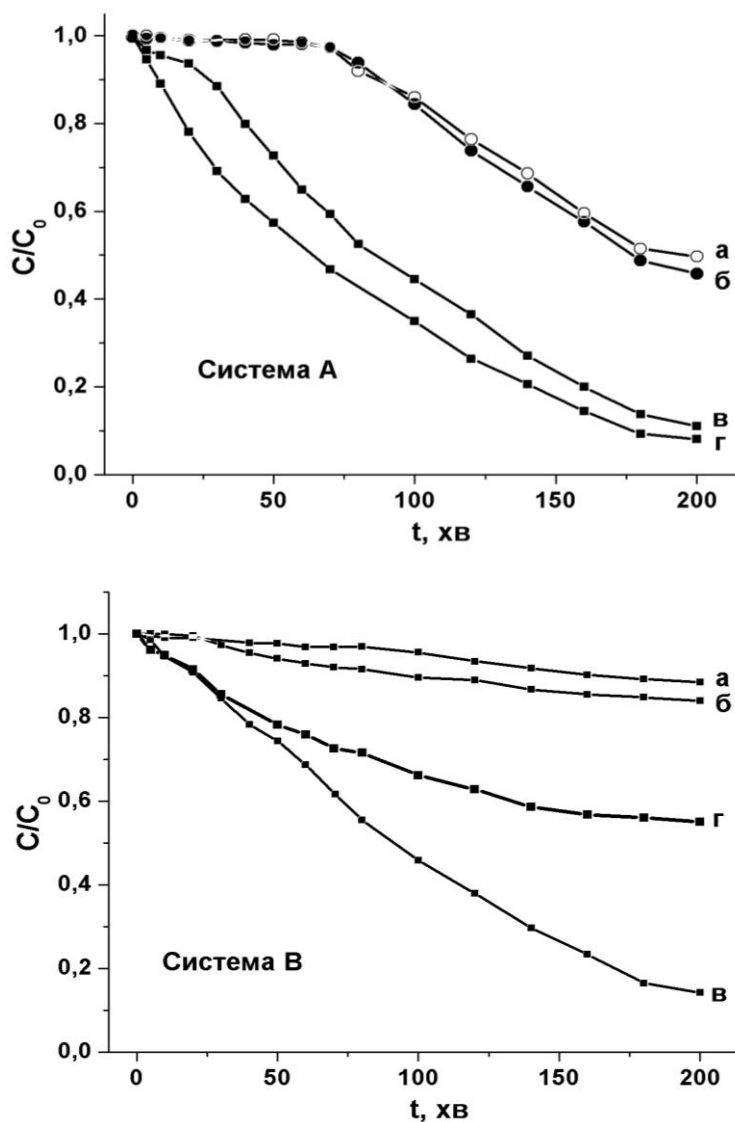


Рис. 4.23. Кінетичні криві фотодеструкції МБ (концентрації 15 мг/л) при застосуванні матеріалів систем А та В: вихідний (а) та після відпалу при 200 (б), 400 (в) та 600 °С (г).

нуючим вмістом рутилу (B600) спостерігається її відносне зниження. Вважаючи, що реакція знебарвлення МБ першого порядку, константу швидкості фотокаталітичної деструкції K можна визначити з співвідношення $\ln(C_0/C) = Kt$, де C_0 – початкова концентрація МБ в розчині; C – концентрація у момент часу t . Отримані результати узагальнено в табл.4.1, розрахунки для матеріалів В та В200 не проводилися. Максимальні значення константи швидкості реакції фотодеструкції барвника зафіксовано для зразка А600 для якого вміст фаз брукіту, анатазу та рутилу є близькими (28, 30 та 42 %, відповідно). Водночас, зразок з максимальним вмістом анатазу характеризується порівняно меншою константою швидкості реакції знебарвлення. Хоча інтегральні значення ширини забороненої зони для зразків А600 та В600 близькі, проте швидкість реакції деструкції МБ матеріалу з домінуючою рутильною фазою є мінімальною. Отриманий результат можна пояснити присутністю для матеріалів системи А брукіту у вигляді окремих частинок.

Таблиця 4.1.

Константи швидкості реакції матеріалів TiO_2 .

Зразок	Константа швидкості реакції, хв. ⁻¹
Вихідний системи А	0,0065
А200	0,0043
А400	0,0127
А600	0,0130
В400	0,0107
В600	0,0032

В рамках моделі [196], швидкість фотокаталітичного розкладання в першу чергу залежить від концентрації гідроксорадикалів, що формуються при освітленні водної суспензії порошку TiO_2 , кількість яких визначається величиною площі активної поверхні та електронними властивостями матеріалу. Важливим параметром є також концентрація вільних носіїв заряду та густина станів поблизу рівня Фермі [197]. Питома площа поверхні досліджуваних матеріалів обох систем набуває максимального значення після відпалу при 200°C (175 та $107 \text{ м}^2/\text{г}$ для систем А та В, відповідно), проте каталітична активність при цьому порівняно невисока.

Цей факт пояснюється слабкою кристалічністю та значною дефектністю вихідних та відпалених при температурі 200°C зразків, що впливатиме на рухливість та концентрацію носіїв заряду. Гідротермальна обробка та прожарювання призводить до термодинамічної стабілізації поверхні частинок матеріалів, зменшенню таких чинників як вакансії і гідроксильні груп, надмірна кількість який пригнічує фотоактивність, перешкоджаючи фотоадсорбції кисню і сильній адсорбції МБ [198].

При дослідженні фотокаталітичних властивостей у процесах деструкції МБ за участю матеріалів системи S (рис. 4.24) в якості еталону застосовувався матеріал P25 (Degussa). Мінімальною активністю характеризувалися зразки S0 та S3 (константа швидкості реакції $0,0062$ та

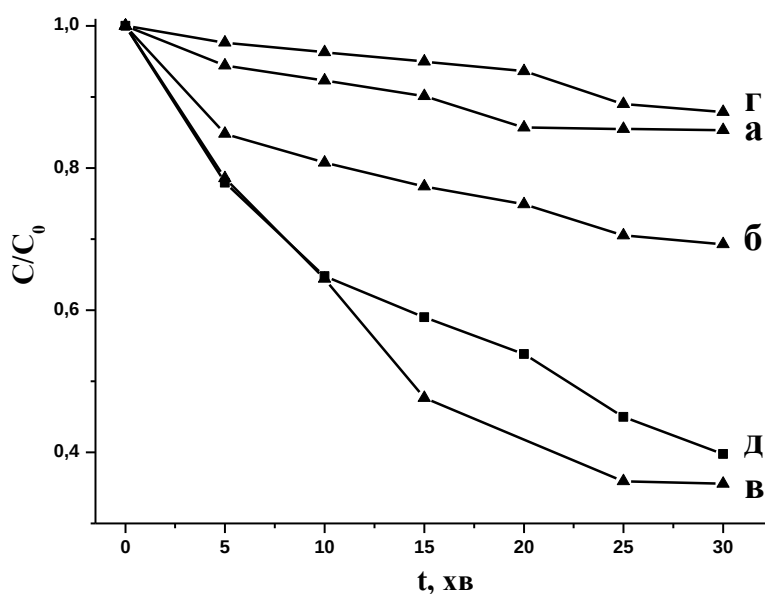


Рис. 4.24. Кінетичні криві фотодеградації барвника МБ, концентрації 15 мг/л , на зразках S0 (а), S1 (б), S2 (в), S3 (г) та P25 (Degussa) (д).

0,0053 хв.⁻¹), з домінуючою фазою анатазу. Для матеріалу зразка S1 швидкість реакції розкладання барвника збільшується, $K = 0,0168$ хв.⁻¹, (вміст брукіту становить 55 мас.%). Зразок S2, в якому вміст брукіту домінує над анатазом і становить 90 мас.%, демонструє активність фотокаталітичної деградації, кращу ніж P25 (Degussa) (0,0449 та 0,0388 хв.⁻¹, відповідно). Таким чином, основним фактором впливу на фотокаталітичну активність отриманих композитів брукіт / анатаз при інших рівних умовах можна вважати саме вміст фази брукіту.

Варто зазначити, що ще до початку опромінення УФ-світлом всіх досліджуваних зразків, відбувалась сорбція МБ поверхнею матеріалу. При чому не спостерігається кореляція кількості сорбованого барвника з величиною питомої поверхні матеріалу. Для матеріалів системи S прослідковується залежність активності фотокаталітичної деградації МБ від кількості барвнику, сорбованого на поверхні (рис. 4.25), що не спостерігається та систем А та В. Дані узагальнено в табл. 4.2 для систем А та В, в табл. 4.3 для системи S.

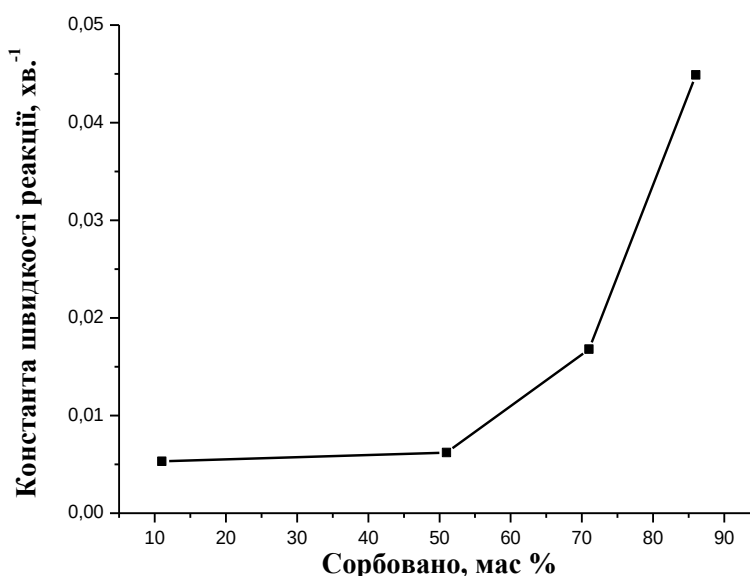


Рис. 4.25. Залежність константи швидкості реакції від кількості МБ, сорбованого на поверхні матеріалів системи S.

Таблиця 4.2

Характеристики фотокаталітичної активності для матеріалів систем А та В.

Зразок	Сорбція протягом 30 хв, мас %	Фотокаталіз протягом 200 хв, мас %	Питома площа поверхні, м ² /г
Вихідний с-ми А	57	55	60
A200	26	46	175
A400	7	92	90
A600	16	93	35
Вихідний с-ми В	2	7	10
B200	2	9	107
B400	11	88	55
B600	5	44	15

Таблиця 4.3

Характеристики фотокаталітичної активності для матеріалів системи S.

Зразок	Сорбція протягом 30 хв, мас %	Фотокаталіз протягом 30 хв, мас %	Питома пло- ща поверхні, м ² /г
S0	11	14	45
S1	71	31	48
S2	86	65	57
S3	51	18	66

Висновки до розділу 4

1. Вперше апробовано нанокompозит анатаз / брукіт в якості основи катодної композиції ЛДС та досліджено механізм інтеркаляції іонів літію в катодний матеріал на основі отриманого нанокompозиту.

2. При апробації досліджуваних зразків системи А, встановлено, що найвищу розрядну ємність, а саме 530 А·год/кг, демонструє макет ЛДС з катодом на основі матеріалу системи А, отриманого відпалом при температурі 200°C, за рахунок його найбільшої питомої поверхні, пористості та дефектності. При цьому для всієї системи зразків спостерігається спад величини питомої ємності на 65-85 % впродовж 10 циклів заряду / розряду, пов'язаний з застосуванням нанорозмірних матеріалів, аморфізацією катодних композицій в процесі інтеркаляції та впливом поляризаційних ефектів.

3. Максимальні питомі енергетичні параметри демонструє зразок системи А, відпалений при температурі 200°C, в діапазоні циклювання 3-1 В ($E_{\text{пит}} \approx 950$ Вт·год/кг, $P_{\text{пит}} \approx 60$ Вт/кг). Однак, в той час як енергетичне згасання при циклюванні становить близько 70 %, питома потужність зменшується лише на ≈ 5 %.

4. Здійснено порівняльний аналіз впливу структурно морфологічних і електронних характеристик на фотокаталітичну активність нанодисперсного діоксиду титану, отриманого методом гідротермального синтезу. В рамках дослідження виявлено, що максимальною фотокаталітичною активністю при деструкції барвника метиленового синього володіє матеріал, в якому наявні фази як анатазу, так і рутилу та брукіту, ріст ступеня кристалічності TiO_2 позитивно впливає на його фотокаталітичні властивості.

5. Виявлено, що шляхом зміни вмісту хлориду натрію у реакційному середовищі, можна отримати матеріал, фотокаталітична активність якого буде вищою ніж типового фотокаталізатора Degussa P25.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено методику отримання термодинамічно стабільного нанодисперсного композиту анатаз / брукіт з середнім розміром кристалітів у діапазоні 4–10 нм методом гідролізу тетрабутоксиду титану з подальшою гідротермальною обробкою в присутності поверхнево активної речовини.

2. Встановлено, що дефектність отриманого гідротермальним методом діоксиду титану, зумовлена співіснуванням в межах однієї частинки фаз анатазу та брукіту, викликати відносний ріст середньозважених значень ширини забороненої зони вихідного композиту до 3,4 еВ зі зменшенням до 3,0 еВ після відпалу в температурному діапазоні 200-600°C внаслідок збільшення лінійних розмірів частинок, при чому для фази брукіту наявні як прямі, так і непрямі оптичні переходи. Відпал вихідного композиту при температурі 200°C впродовж 1 години веде до завершення кристалізації фази брукіту за умови досягнення максимуму ($175 \text{ м}^2/\text{г}$) питомої площі поверхні.

3. Показано, що при синтезі композиту анатаз / брукіт гідротермальним методом в умовах лужного середовища зміна молярної концентрації розчину NaCl в реакційному середовищі дозволяє керувати фазовим складом та морфологією матеріалу, зокрема, за умови відсутності домішки отримується монофазний анатаз з частинками призматичної форми, тоді як в присутності NaCl в матеріалі з частинками стержневидної форми співіснуюватимуть фази анатазу та брукіту. Побудовано феноменологічну модель впливу іонів Na^+ на нуклеацію фаз діоксиду титану.

4. Здійснено порівняльний аналіз впливу структурно морфологічних і електронних характеристик на фотокаталітичну активність нанодисперсного діоксиду титану, отриманого методом гідротермального синтезу. Максимальною фотокаталітичною активністю при деструкції барвника метиленовий блакитний серед композитів володіє матеріал, отриманий відпалом при температурі 600°C, в якому співвідношення фаз анатазу, брукіту і рутилу становить приблизно 3 : 3 : 4, що зумовлено синергетичним

впливом таких факторів як ступінь кристалічності матеріалу, величина питомої площі поверхні, вплив розмірних ефектів на ширину забороненої зони компонент матеріалу. Водночас, фотокаталітична активність композиту брукіт / анатаз (9 : 1) з частинками стержневидної форми на близько 16 % перевищує характеристики еталонного каталізатора Degussa P25.

5. При апробації синтезованих композитів в якості основи катодної компоненти літієвих джерел струму виявлено, що максимальні значення питомої ємності розряду (до 530 А·год/кг) при величині струму 0.1С досягається для композиту анатаз / брукіт (співвідношення фаз 64 : 36, питома площа поверхні 175 м²/г). Виявлено кореляцію між величиною питомої ємності макетів літієвих джерел струму та питомої площі поверхні основи катодного матеріалу, що передбачає домінування механізму накопичення іонів літію на міжфазних границях.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Diebold U. The surface science of titanium dioxide / U. Diebold // Surface Science Reports. – 2003. – V. 43. – P. 53-229.
2. Grant F.R. Properties of rutile (titanium dioxide) / F.R. Grant // Reviews of Modern Physics. – 1959. – V. 31, № 3. – P. 646-674.
3. Simons P. Y. The structure of TiO_2II , a high-pressure phase of TiO_2 / P. Y Simons, F. Dachele // Acta Crystallographica. – 1967. – T. 23, № 2. – P. 334-336.
4. New hollandite oxides – TiO_2 (H) and $\text{K}_{0.06}\text{TiO}_2$ / [M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux] // J. Solid State Chem. – 1989. - V. 81.-P. 78 – 82.
5. Реми Г. Курс неорганической химии / Г.Реми. - Москва: Мир, 1974. - 287 с.
6. Shanon R.D. Reduction of the titanium dioxide / R.D. Shanon // J. Appl. Phys. – 1964. – V.35, №8. – P. 2414-2420.
7. Преляев В.А. Особенности электронного строения и свойства твердофазных соединений титана и ванадия. Оксиды титана. Эксперимент, теория и практическое применение / В.А. Преляев, Д.Г. Келлеман, Г.П. Швейкин// – Москва: Энергия. - 1982. – С.13-42.
8. Structure and Stability of Small TiO_2 Nanoparticles / [S. Hamad, C. R. A. Catlow, S. M. Woodley et al.] // J. Phys. Chem. B – 2005. – V. 109, № 33. – P. 15741-15748.
9. Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline anatase TiO_2 / [V. Swamy, A. Kuznetsov, L. S. Dubrovinsky et al] // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 71, № 18. – P. 184302/1-184302/11.
10. Barnard A. S. Predicting the Energetics, Phase Stability, and Morphology Evolution of Faceted and Spherical Anatase Nanocrystals / A. S. Barnard, P. Zapol // J. Phys. Chem. B – 2004. – V. 108, № 48. – P. 18435-18440.
11. Barnard A. S. Modeling the Morphology and Phase Stability of TiO_2

- Nanocrystals in Water / A.S. Barnard, P. Zapol, L. A. Curtiss // J. Chem. Theory Comput. – 2005. – V. 1, № 1. – P. 107-116.
12. Barnard A. S. Anatase and rutile surfaces with adsorbates representative of acidic and basic conditions / A. S. Barnard, P. Zapol, L. A. Curtiss // Surf. Sci. – 2005. – V. 582, № 1-3. – P. 173-188.
 13. Surface photovoltage spectra and photoelectrochemical properties of semiconductor-sensitized nanostructured TiO₂ electrodes / [X. Qian, D. Qin, Q. Song et al] // Thin Solid Films. – 2001. – V. 385, № 1-2. – P. 152-161.
 14. Electrochemical and photoelectrochemical investigations of single-crystal anatase [L. Kavan, M. Gatzel, S.E. Gilbert et al] // Journal of the American Chemical Society. – 1996. – V. 118. – P. 6716-6723.
 15. Comparison of optical and electrochemical properties of anatase and brookite TiO₂ synthesized by the sol-gel method / [M. Koelsch, S. Cassaignon, J.F. Guillemoles, J.-P. Jolivet] // Thin Solid Films – 2002. – V. 403. – P. 312–319.
 16. Hagfeldt A. Molecular photovoltaics / A. Hagfeldt, M. Grätzel // Chemistry Reviews. – 1995. – V. 95. – P. 49–68.
 17. Protons, Dipoles, and Charge Carriers in Rutile / [J. Weidmann, Th. Dittrich, E. Konstantinova et al] // Solar Energy Materials and Solar Cells Journal of the Electrochemical Society. – 1999. – V. 56. – P. 153.
 18. Impurity Levels of Iron-Group Ions in TiO₂ (II) / [K. Mizushima, M. Tanaka, A. Asai, S. Iida] // J. Phys. Chem. Solids. - 1979. – V. 40. – P. 1129-1140.
 19. Ardakani H. K. Electrical and optical properties of in situ “hydrogen-reduced” titanium dioxide thin films deposited by pulsed excimer laser ablation / H. K. Ardakani // Thin Solid Films. – 1994. – V. 248. – P. 234.
 20. Kofstad P. Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides / P. Kofstad. – New York: John Wiley Interscience,

1972. – P. 256–276.
21. Urbach tail of anatase TiO_2 / [H. Tang, F. Levy, H. Berger, P. E. Schmid] // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 52, № 11. – P. 7771–7774.
 22. Titanium oxide (TiO_2): transport properties in non-stoichiometric TiO_{2-x} : electron mobility [V.N. Bogomolov, E.K. Kudinov, D.N. Mirlin, Yr. A. Flgsov] // Soviet Physics Solid State. – 1968. – V. 9. – P. 2502.
 23. Богомолов В.Н. О полярной природе носителей тока в рутиле (TiO_2) / В.Н. Богомолов, Е.К. Кудинов, Ю.А. Фирсов // ФТТ. – 1967. – Т. 9, № 11. – С. 3175–3191.
 24. Hasiguti R.R. Anodic bonding of glasses with interlayers for fully transparent device applications / R.R. Hasiguti, E. Yagi // Physics Reviews B. – 1994. – V. 49. – P. 7251.
 25. Nanophotonics: Interactions, Materials, and Applications / [S. Yuzhen, S. Christopher, Y. Jiang et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2000. – V. 104. – P. 7577–7587.
 26. Benedict L. X. Ab initio calculation of $\epsilon_2(\omega)$ including the electron-hole interaction: Application to GaN and aF2 / L. X. Benedict, E. L. Shirley // Physical Review B. – 1999. – V. 59, № 8. – P. 5441.
 27. Wang Z. Optical properties of anatase TiO_2 thin films prepared by aqueous sol-gel process at low temperature / Z. Wang, U. Helmersson, P.-O. Käll // Thin Solid Films. – 2002. – V. 405, № 1-2. P. 50–54.
 28. Electronic Band Structure of Titania Semiconductor Nanosheets Revealed by Electrochemical and Photoelectrochemical Studies / [N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki] // Journal of the American Chemical Society. – 2004. – V. 126, № 18. – P. 5851–5858.
 29. Effect of crystal structure on optical properties of TiO_2 films grown by atomic layer deposition / [J. Aarik, A. Aidla, A.-A. Kiisler et al.] // Thin Solid Films. – 1997. – V. 305, № 1-2. – P. 270–273.
 30. Kormann C. Preparation and characterization of quantum-size titanium dioxide / C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann // The Journal

- of Physical Chemistry. - 2002.- V. 92, № 18. - P. 5196-5201.
31. Subnanosecond Relaxation Dynamics in TiO_2 Colloidal Sols (Particle Sizes $R_p = 1.0\text{-}13.4$ nm). Relevance to Heterogeneous Photocatalysis / [N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, E. Pelizzetti] // The Journal of Physical Chemistry. – 2002. – V. 99, №45. – P. 16655-16661.
 32. Hydrothermal preparation of uniform nanosize rutile and anatase particles / [H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao et al.] // Chemistry of Materials. - 1995. - V. 7. - P. 663-671.
 33. Near Monodisperse TiO_2 Nanoparticles and Nanorods / [X. L. Li, Q. Peng, J. X. Yi et al.] // Chem.sEur. J. – 2006. – V. 12, № 8. – P. 2383-2391.
 34. A general strategy for nanocrystal synthesis / [X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y. D. Li] // Nature – 2005. – V. 437, № 7055. – P. 121-124.
 35. Synthesis of nanocrystalline TiO_2 in toluene by a solvothermal route / [C. S. Kim, B. K. Moon, J. H. Park et al.] // J. Cryst. Growth – 2003. – V. 254, № 3-4. – P. 405-410.
 36. Gao J.W. Effect of water amount on the preparation, structure and property of anatase sol / J.W. Gao, H. Yang // Rare Metal Mat. Eng. – 2007. - V. 36. -P. 303–305.
 37. Jung K.Y. Anatase-phase titania: preparation by embedding silica and photocatalytic activity for the decomposition of trichloroethylene / K.Y. Jung, S.B. Park // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 1999. - V. 127. - P.117 – 122.
 38. Yasir V.A. Preparation of high surface area TiO_2 (anatase) by thermal hydrolysis of titanyl sulphate solution / V.A. Yasir, P.N. Mohandas, K.K.M. Yusuff // Int. J. Inorg. Mater. – 2001. - V. 3.- P. 593–596.
 39. Sclafani A. Influence of the preparation methods of TiO_2 on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous dispersion / A. Sclafani, L. Palmisano, M. Schiavello // J. Phys. Chem. – 1990.- V. 94. - P. 829 – 832.
 40. Hydrothermal Preparation of Nanosized Brookite Powders / [Y.Q. Zheng,

- E.W. Shi, S.X. Cui et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. - V. 83, № 10. - P. 2634-2640.
41. Hydrothermal Preparation and Characterization of Brookite-type TiO_2 Nanocrystallites / [Z. Yanqing, S. Erwei, C. Suxian et al.] // J. Mater. Scien. Lett. – 2000. - V. 19. - P. 1445-1448.
 42. Hydrothermal Synthesis of Brookite / [T. Nagase, T. Ebina, T. Iwasaki et al.] // Chem. Lett. – 1999. – V. 9. - P. 911-912.
 43. Wang Ch. Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals / Ch. Wang, J.Y Ying // Chem. Mater. – 1999. - V. 11. - P. 3113-3120.
 44. Кузнецов В.А. Кристаллизация Окислов Металлов Подгруппы Титана (TiO_2 , ZrO_2 , CrO_2). Исследование Процессов Кристаллизации / В.А. Кузнецов // Москва: Наука. – 1970. - С. 43- 54.
 45. Ovenstone J. Crystallization of Anatase from Amorphous Titania Using the Hydrothermal Technique: Effects of Starting Material and Temperature / J. Ovenstone, K. Yanagisawa // J. Phys. Chem. B. – 1999. - V. 103, № 37. - P. 7781-7787.
 46. Ovenstone J. Effect of Hydrothermal Treatment of Amorphous Titania on the Phase Change from Anatase to Rutile during Calcination / J. Ovenstone, K. Yanagisawa // Chem. Mater. – 1999. - V. 11. - P. 2770-2774.
 47. Ito S. Preparation of Colloidal Anatase TiO_2 Secondary Submicroparticles by Hydrothermal Sol-Gel Method / S. Ito, S. Yoshida, T. Watanabe // Chem. Lett. – 2000. – V. 1. - P. 70-71.
 48. Phase Transformation Behavior at Low Temperature in Hydrothermal Treatment of Stable and Unstable Titania Sol / [W.W. So, S.B. Park, K.J. Kim, S.J. Moon.] // J. Coll. Interf. Sei. – 1997. - V. 191. - P. 398-406.
 49. Byrappa K. Hydrothermal Preparation of TiO_2 and Photocatalytic Degradation of Hexachlorocyclohexane and Dichlorodiphenyltrichloromethane / K. Byrappa, K.M. Lokanatha Rai, M. Yoshimura //

- Environ. Technol. – 2000. - V. 21, № 10. - P. 1085-1090.
50. Testino A. Optimizing the photocatalytic properties of hydrothermal TiO_2 by the control of phase composition and particle morphology. A systematic approach / A. Testino // Journal of the American Chemical Society. – 2007. – V. 129, №. 12. – P. 3564-3575.
51. Synthesis of TiO_2 nanoparticles using novel titanium oxalate complex towards visible light-driven photocatalytic reduction of CO_2 to CH_3OH / [Q.D. Truong, T.H. Le, J.-Y. Liu] // Appl. Catal. A. – 2012. V. 437–438. – P. 28–35.
52. Zhao B. Phase and morphological transitions of titania / titanate nanostructures from an acid to an alkali hydrothermal environment / B. Zhao, L. Lin, D. // J. Mater. Chem. A. – 2013. – V. 1. P. 1659.
53. Петришин Р. Агрегативна стабільність водних суспензій мінеральних оксидів у розчинах катіонних поверхнево-активних речовин / Р. Петришин, З. Яремко, М. Солтис // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. - 2011. - № 52. - С. 322–326.
54. Zou Y. Synthesis and photocatalytic activity of chrysanthemum-like brookite TiO_2 nanostructures / Y. Zou // Materials Letters. – 2014. – V. 132. – P. 182-185.
55. Sun Z. Rational design of 3D dendritic TiO_2 nanostructures with favorable architectures / Z. Sun // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – V. 133, №. 48. – P. 19314-19317.
56. Andersson M. Preparation of nanosize anatase and rutile TiO_2 by hydrothermal treatment of microemulsions and their activity for photocatalytic wet oxidation of phenol / M. Andersson // The Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – V. 106, №. 41. – P. 10674-10679.
57. Chou T. P. Effects of dye loading conditions on the energy conversion efficiency of ZnO and TiO_2 dye-sensitized solar cells / T. P. Chou, Q. Zhang, G. Cao // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – V. 111, №. 50. – P. 18804-18811.

58. Zhang Z. Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts / Z. Zhang // The Journal of Physical Chemistry B. – 1998. – V. 102, №. 52. – P. 10871-10878.
59. Kolen'ko Y. V. Phase composition of nanocrystalline titania synthesized under hydrothermal conditions from different titanyl compounds / Y. V. Kolen'ko // Inorganic materials. – 2004. – V. 40, №. 8. – P. 822-828.
60. Kolen'ko Y. V. Synthesis of nanocrystalline TiO₂ powders from aqueous TiOSO₄ solutions under hydrothermal conditions / Y. V. Kolen'ko // Materials Letters. – 2003. – V. 57, №. 5. – P. 1124-1129.
61. Karvinen S. Preparation and characterization of mesoporous visible-light-active anatase / S. Karvinen, R. J. Lamminmäki // Solid State Sciences. – 2003. – V. 5, №. 8. – P. 1159-1166.
62. Effect of TiOSO₄ hydrothermal hydrolysis conditions on TiO₂ morphology and gas-phase oxidative activity / [D.V. Bavykin, V.P. Dubovitskaya, A.V. Vorontsov, V.N. Parmon] // Res. Chem. Intermed. – 2007. – V. 33. – P. 449–464.
63. Zhao B. Phase transition and morphological evolution of titania / titanate nanomaterials under alkalescent hydrothermal treatment / B. Zhao // Journal of Materials Chemistry. – 2010. – V. 20, № 37. – P. 7990-7997.
64. Insight into the crystal lattice formation of brookite in aqueous ammonia media: the electrolyte effect / [Y. Jiao, B. Zhao, F. Chen, J. Zhang] // CrystEngComm. – 2011. – V. 13, № 12. – P. 4167-4173.
65. TiO₂ nanoflowers / [B. Zhao, F. Chen, Q. Huang et al.] // Chem. Commun. – 2009. – V. 34. – P. 5115–5117.
66. Shen X. Tailored preparation of titania with controllable phases of anatase and brookite by an alkalescent hydrothermal route / X. Shen, B. Tian, J. Zhang // Catal. Today. – 2013. – V. 201. – P. 151–158.
67. Kozyrev A. N. LiOH promoted allomerization of pyropheophorbide a. A convenient synthesis of 13 2-oxopyropheophorbide a and its unusual enolization / A. N. Kozyrev, R. K. Pandey // Chemical Communications. –

1998. – V. 4. – P. 481-482.
68. Fox. V.A. Heterogeneous photocatalysis / V.A. Fox., M.T. Dulay // Chem. Rev. – 1993. – V. 93. – P. 341-357.
 69. Fujishima A. Titanium dioxide photocatalysis / A. Fujishima, T. Rao, A. Tryk Donald // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. – 2000. - V.1 – P.1–21.
 70. Haller G.L. Metal-Support Interaction: Group VIII Metals and Reducible Oxides / G.L. Haller, D.E. Resasco // Adv. Catal. – 1989. - V. 36. - P. 173-185.
 71. Fujishima A. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode / A. Fujishima, K. Honda. // Nature. – 1972. - V. 238. – P. 37-38.
 72. O'Regan B. A Low-cost, High-efficiency Solar Cell Based on Dye-sensitized Colloidal TiO_2 Films / B. O'Regan, M. Gratzel // Nature. – 1991. - V. 353. - P. 737-740.
 73. Linsebigler A.L. Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results / A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates Jr. // Chem. Rev. – 1995. - V. 95. - P. 735-758.
 74. Ando M. Combined Effects of Small Gold Particles on the Optical Gas Sensing by Transition Metal Oxide Films / M. Ando, T. Kobayashi, M. Haruta // Catal. Today. – 1997. - V. 36. - P. 135-141.
 75. Chen L. C. Kinetics of photodecolorization of methyl orange using titanium dioxide as catalyst / L. C. Chen, T. C. Chou // Industrial & engineering chemistry research. – 1993. – V. 32, №. 7. – P. 1520-1527.
 76. Brown G. T. Photoreduction of methyl orange sensitized by colloidal titanium dioxide / G. T. Brown, J. R. Darwent // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1984. – V. 80, №. 6. – P. 1631-1643.
 77. Li Y. Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO_2 -coated activated carbon and kinetic study / Li Y. // Water research. – 2006. –

- V. 40, №. 6. – P. 1119-1126.
78. Anukunprasert T. Microstructure effect of nanocrystalline titanium dioxide prepared by microemulsion technique on photocatalytic decomposition of phenol / T. Anukunprasert, C. Saiwan, E. Traversa // Journal of materials research. – 2006. – V. 21, №. 12. – P. 3001-3008.
 79. Ozawa T. Low-temperature synthesis of anatase–brookite composite nanocrystals: the junction effect on photocatalytic activity / T. Ozawa // Journal of Colloid and Interface Science. – 2005. – V. 281, №. 2. – P. 510-513.
 80. Bakardjieva S. Transformation of brookite-type TiO_2 nanocrystals to rutile: correlation between microstructure and photoactivity/ [S. Bakardjieva, V. Stengl, L. Szatmary, et al.] // Journal of Materials Chemistry. – 2006. – V. 16, №. 18. – P. 1709-1716.
 81. Kominami H. Nanocrystalline brookite-type titanium (IV) oxide photocatalysts prepared by a solvothermal method: correlation between their physical properties and photocatalytic activities / Kominami H. // Catalysis Letters. – 2003. – V. 91, № 1-2. – P. 41-47.
 82. Квантовые размерные эффекты в полупроводниковом фотокатализе / [А.Л. Строук, А.И. Крюков, С.Я. Кучмист, В.Д. Походенко] // Термическая и экспериментальная химия. – 2005. – Т. 41, №4. – С. 199-216.
 83. Sakka S. Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization, and applications. – New York, 2004. – Vol. 1–3..
 84. Electronic structure of electrochemically Li-inserted TiO_2 studied with synchrotron radiation electron spectroscopies / [A. Henningsson, H. Rensmo, A. Sandell et al.] // Journal of Chemical Physics. – 2003. – V. 118, №. 12. – P. 5607-5612.
 85. Olson C. L. Defect chemistry, surface structures, and lithium insertion in anatase TiO_2 / C. L. Olson, J. Nelson, M. S. Islam // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – V. 110, №. 20. – P. 9995-10001.

- 86.Koudriachova M. V. Density-functional simulations of lithium intercalation in rutile / M. V. Koudriachova, N. M. Harrison, S. W. de Leeuw // *Physical Review B*. – 2002. – V. 65, №. 23. – P. 235423.
- 87.Koudriachova M. V. Orthorhombic distortion on Li intercalation in anatase / M. V. Koudriachova, S. W. de Leeuw, N. M. Harrison // *Physical Review B*. – 2004. – V. 69, №. 5. – P. 054106.
- 88.Milman A. Proceedings, 1st International Alloy Conference, Athens / [A. Milman, A. Gonis et al.] // New York: Plenum Press. – 1997. - P. 19. // Москва: Наука. – 1970. - С. 43- 54.
- 89.Navrotsky A. Enthalpy of the Anatase-Rutile Transformation / A. Navrotsky, O. J. Kleppa // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1967. – V. 50, № 11. – P. 626-626.
- 90.Зобенкова В.А. Интер-каляция лития в диоксид титана: Исследование электрохимическими и фото-электро-химическими методами / В.А. Зобенкова, А.В. Чуриков // *Электрохимическая Энергетика*. – 2004. – Т. 4, № 1. – С. 29–35.
- 91.Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients [M. C. Payne, M. P. Teter, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos] // *Rev. Mod. Phys.* – 1992. – V.64, №4. – P. 1045–1097.
- 92.Koudriachova M.V. Diffusion of Li-ions in rutile An ab initio study / M.V. Koudriachova, N.M Harrison, S.W. de Leeuw // *Solid State Ionics*. – 2003. – V.157, №1-4. – P. 35–38.
- 93.Kavan L. Lithium Insertion into Mesoscopic and Single-Crystal TiO₂ (Rutile) Electrodes / L. Kavan, D. Fattakhova, P. Krtil // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1999. – V. 146, №. 4. – P. 1375-1379.
- 94.Zachau-Christiansen B. Lithium insertion in different TiO₂ modifications / B. Zachau-Christiansen // *Solid State Ionics*. – 1988. – V. 28. – P. 1176-1182.
- 95.Macklin W. J. Performance of titanium dioxide-based cathodes in a

- lithium polymer electrolyte cell / W. J. Macklin, R. J. Neat // Solid State Ionics. – 1992. – V. 53. – P. 694-700.
96. Koudriachova M. V. Effect of diffusion on lithium intercalation in titanium dioxide / M. V. Koudriachova, N. M. Harrison, S. W. de Leeuw // Physical review letters. – 2001. – V. 86, №. 7. – P. 1275.
 97. Gligor F. Lithium diffusion in rutile structured titania / F. Gligor, S. W. De Leeuw // Solid State Ionics. – 2006. – V. 177, №. 26. – P. 2741-2746.
 98. Impact of Nanosizing on Lithiated Rutile TiO_2 / [Wouter J.H. Borghols, Marnix Wagemaker, Ugo Lafont et al.] // Chem. Mater. – 2008. – V. 20, №9. – P. 2949–2955
 99. Wagemaker M. R. Two phase morphology limits lithium diffusion in TiO_2 / Wagemaker M. R. van de Krol, A. P. M Kentgens, A. A. van Well, F. M. Mulder // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – V.123, № 46. – P. 11454-11461.
 100. High lithium electroactivity of nanometer-sized rutile TiO_2 / [Y.-S. Hu, Kienle Lorenz, Y.-G. Guo Hu et al.] // Advanced Materials. – 2006. – V. 18, № 11. – P. 1421-1426.
 101. Baudrin E. Structural evolution during the reaction of Li with nano-sized rutile type TiO_2 at room temperature / [E. Baudrin, S. Cassaignon, M. Koesch et al.] //Electrochemistry communications. – 2007. – V 9. №. 2. – P. 337-342.
 102. Delmas C. The $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ system: an overview of the structure modifications induced by the lithium intercalation / [C. Delmas, H. Cognac-Auradou, J.-M. CocciantellyDelmas et al.] //Solid State Ionics. – 1994. – V. 69. №. 3-4. – P. 257-264.
 103. Reddy M. A. Room temperature synthesis and Li insertion into nanocrystalline rutile TiO_2 / [M. Anji Reddy, M. Satya Kishore, V. Pralong et al.] //Electrochemistry communications. – 2006. –V. 8. №. 8. – P. 1299-1303.
 104. Jiang C. Nanocrystalline rutile TiO_2 electrode for high-capacity and high-rate lithium storage / [C. Jiang, I. Honma, T. Kudo et al.]

- //Electrochemical and solid-state letters. – 2007. – V. 10. №. 5. – P. A127-A129.
105. Wang D. Synthesis and Li-ion insertion properties of highly crystalline mesoporous rutile TiO_2 / [D. Wang, D. Choi, Z. Yang et al] //Chemistry of Materials. – 2008. – V. 20. №. 10. – P. 3435-3442.
 106. Wagemaker M. The life and times of lithium in anatase TiO_2 / [M. Wagemaker, A.A. van Well, G.J. Kearley et al.] //Solid State Ionics. – 2004. – V. 175. №. 1. – C. 191-193.
 107. F. Tielens, M. Calatayud, A. Beltran, C. Minot, J. Andres, Tielens F. et al. Lithium insertion and mobility in the TiO_2 -anatase/titanate structure: A periodic DFT study //Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2005. – T. 581. – №. 2. – P. 216-223.
 108. Ohzuku T. Electrochemistry of anatase titanium dioxide in lithium non-aqueous cells / T. Ohzuku, T. Kodama, T.Hirai // J. Power Sources. – 1985. – V.14. – P. 153-166
 109. Song B. Electrochemical properties of TiO_2 hollow microspheres from a template-free and green wet-chemical route / [B. Song, S. Li, J. Jian et al.] // Journal of Power Sources. – 2008. – V.180, №2. – P. 869-874.
 110. Jianga C. Particle size dependence of the lithium storage capability and high rate performance of nanocrystalline anatase TiO_2 electrode [C. Jianga, M. Weib, Z. Qib et al.] // Journal of Power Sources. – 2007. – V.166, №1. – P. 239-243.
 111. Guo Y.-G. Synthesis of hierarchically mesoporous anatase spheres and their application in lithium batteries / Y. G. Guo, Y.-Sh. Hu, J. Maier // Chem. Commun. – 2006. – V.26. – P. 2783–2785.
 112. Xua J. Electrochemical properties of anatase TiO_2 nanotubes as an anode material for lithium-ion batteries / [J. Xua, C. Jiaa, B. Caoa, W.F. Zhang] // Electrochimica Acta. – 2007. – V.52, №.28. – P. 8044-8047.
 113. Wang Y. Preparation and electrochemical characterization of TiO_2

- nanowires as an electrode material for lithium-ion batteries / Y. Wang, M. Wu, W.F. Zhang // *Electrochimica Acta*. – 2008. – V.53. – P. 7863–7868.
114. Lan Y. Titanate Nanotubes and Nanorods Prepared from Rutile Powder / [Y. Lan, X. P. Gao, H. Y. Zhu at al] // *Advanced Functional Materials*. – 2005. – V.15, №8. – P. 1310 – 1318.
 115. Kim J. Rate characteristics of anatase TiO₂ nanotubes and nanorods for lithium battery anode materials at room temperature / J. Kim, J. Cho // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2007. – V. 154, №. 6. – P. A542-A546.
 116. Pavasupreea S. Synthesis of titanate, TiO₂ (B) and anatase TiO₂ nanofibers from natural rutile sand [S. Pavasupreea, Y. Suzukia, S. Yoshikawaa, R. Kawahata] // *J. Solid State Chemistry*. – 2005. – V.178 – P. 3110–3116.
 117. Chen Q. The structure of trititanate nanotubes [Q. Chen, G. H. Du, S. Zhang, L.-M. Peng] // *Acta Cryst.* – 2002. – V.58. – P. 587-593.
 118. Li J. Preparation and novel lithium intercalation properties of titanium oxide nanotubes / J. Li, Z. Tang, Z. Zhang // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2005. – V. 8, №. 6. – P. A316-A319.
 119. Lindström H. Li⁺ ion insertion in TiO₂ (anatase). 2. Voltammetry on nanoporous films / [H. Lindström, S. Södergren, A. Solbrand et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – V. 101, №. 39. – P. 7717-7722.
 120. Van de Krol R. In Situ X-Ray Diffraction of Lithium Intercalation in Nanostructured and Thin Film Anatase TiO₂ / R. Van de Krol, A. Goossens, E. A. Meulenkaamp // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1999. – V. 146, №. 9. – P. 3150-3154.
 121. Wagemaker M. Equilibrium lithium transport between nanocrystalline phases in intercalated TiO₂ anatase / Wagemaker M., Kentgens A. P. M., Mulder F. M. // *Nature*. – 2002. – V. 418, №. 6896. – P. 397-399.
 122. Koudriachova M. V. First principles predictions for intercalation behaviour / Koudriachova M. V., Harrison N. M., de Leeuw S. W. // *Solid*

- State Ionics. – 2004. – V. 175, №. 1. – P. 829-834.
123. Wagemaker M. Large impact of particle size on insertion reactions. A case for anatase Li_xTiO_2 / Wagemaker M., Borghols W. J. H., Mulder F. M. // Journal of the American Chemical Society. – 2007. – V. 129, №. 14. – P. 4323-4327.
 124. Kavan L. Lithium storage in nanostructured TiO_2 made by hydrothermal growth / [L. Kavan, M. Kalbac, M. Zukalova et al.] // Chemistry of Materials. – 2004. – V. 16, №. 3. – P. 477-485.
 125. Zukalova M. Pseudocapacitive lithium storage in TiO_2 (B) / [M. Zukalova, M. Kalbac, L. Kavan et al.] // Chemistry of Materials. – 2005. – V. 17, №. 5. – P. 1248-1255.
 126. Gao X. P. Electrochemical performance of anatase nanotubes converted from protonated titanate hydrate nanotubes / [X.P. Gao, Y. Lan, H.Y. Zhu et al.] // Electrochemical and solid-state letters. – 2005. – V. 8, №. 1. – P. A26-A29.
 127. Xu J. Electrochemical properties of anatase TiO_2 nanotubes as an anode material for lithium-ion batteries / [J. Xu, C. Jia, B. Cao, W.F. Zhang] // Electrochimica acta. – 2007. – V. 52, №. 28. – P. 8044-8047.
 128. Bao S. J. Novel porous anatase TiO_2 nanorods and their high lithium electroactivity / [S.-J. Bao, Q.-L. Bao, C.-M. Li, Z.-L. Dong] // Electrochemistry communications. – 2007. – V. 9, №. 5. – P. 1233-1238.
 129. Reddy M. A. Crystallite size constraints on lithium insertion into brookite TiO_2 / [M. Anji Reddy, V. Pralong, U.V. Varadaeaju et al.] // Electrochemical and Solid-State Letters. – 2008. – V. 11, №. 8. – P. A132-A134.
 130. Reddy M. A. Lithium intercalation into nanocrystalline brookite TiO_2 / [M. A. Reddy, M. S. Kishore, V. Pralong et al.] // Electrochemical and solid-state letters. – 2007. – V. 10, №. 2. – P. A29-A31.
 131. Lee D. H. Preparation of Brookite-Type TiO_2 /Carbon Nanocomposite

- Electrodes for Application to Li Ion Batteries / [D. H. Lee, J.-G. Park, K. J. Choi et al.] // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2008. – V. 2008, №. 6. – P. 878-882.
132. Yeung K. L. The influence of surface properties on the photocatalytic activity of nanostructured TiO_2 / [K.L. Yeung, S.T. Yau, A.J. Maira, et al.] // *Journal of catalysis*. – 2003. – V. 219, №. 1. – P. 107-116.
133. Большакова К. А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Т. 2. / Под ред. К.А. Большакова // Москва: Высшая школа. - 1976. - С. 360.
134. Горощенко А. Я. Химия титана. Ч. 2. / А. Я. Горощенко // Киев: Наук. Думка. – 1972. - С. 218.
135. Попов В. В. Образование дисперсных систем оксидов, оксигидроксидов и гидроксидов элементов. Обзор, инф. Сер. «Актуальные вопросы химической науки и технологии и охраны окружающей среды. Общеотраслевые вопросы» / В. В. Попов // М.: НИИТЭХИМ. - 1991. - вып. 7 (309). - С. 78.
136. Zhang H. Preparing single-phase nanocrystalline anatase from amorphous titania with particle sizes tailored by temperature / H. Zhang, M. Finnegan, J. F. Banfield // *Nano Letters*. – 2001. – V. 1, №. 2. – P. 81-85.
137. Gopal M. Room temperature synthesis of crystalline metal oxides / M. Gopal, W. J. M. Chan, L. C. De Jonghe // *Journal of Materials Science*. – 1997. – V. 32, №. 22. – P. 6001-6008.
138. Brinker C. J. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing / C.J. Brinker, G.W. Scherer // San Diego: Academic press. – 2013.
139. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. / Под ред. Ю. Д. Третьякова // – Москва: Физматлит. - 2010. – С. 456.
140. Mer V. K. L. Nucleation in Phase Transitions / V. K. L. Mer // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1952. – V. 44, №. 6. – P. 1270-

1277.

141. Jean J. H. Kinetics and mechanism of anatase-to-rutile phase transformation in the presence of borosilicate glass / J. H. Jean, S. C. Lin // *Journal of materials research*. – 1999. – V. 14, №. 07. – P. 2922-2928.
142. Sun D. Removal of natural organic matter from water using a nano-structured photocatalyst coupled with filtration membrane / [D. Sun, T. T. Meng, T. H. Loong, et al.] // *Water Science and Technology*. – 2004. – V. 49, №. 1. – P. 103-110.
143. Yang S. F. YH Liu YP Guo et al // *J. Mater. Chem. and Phy.* – 2002. – V. 77. – P. 501-506.
144. Yang J. Hydrothermal synthesis of nanosized titania powders: influence of peptization and peptizing agents on the crystalline phases and phase transitions / J. Yang, S. Mei, J. M. F. Ferreira // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2000. – V. 83, №. 6. – P. 1361-1368.
145. Watson S. Preparation of nanosized crystalline TiO₂ particles at low temperature for photocatalysis / [S. Watson, D. Beydoun, J. Scott et al.] // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2004. – V. 6, №. 2. – P. 193-207.
146. Ogihara T. Continuous processing of monodispersed titania powders / [T. Ogihara, M. Ikeda, M. Kato et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1989. – V. 72, №. 9. – P. 1598-1601.
147. Nikkanen J.-P. The effect of acidity in low- temperature-synthesis of titanium dioxide / J.-P. Nikkanen, T. Kanerva, T. Mäntylä // *J. Cryst. Growth*. – 2007. – V.304. – P. 179–183
148. Kumar S. G. Polymorphic phase transition among the titania crystal structures using a solution-based approach: from precursor chemistry to nucleation process / S. G. Kumar, K. S. R. Koteswara // *Nanoscale*. – 2014. – V. 6, №. 20. – P. 11574-11632.
149. Костин А. С. Математическое моделирование и экспериментальное исследование золь-гель процесса получения наночастиц диоксида титана / А.С. Костин, Э.М. Кольцова // *Фундаментальные*

- исследования. – 2012. – №. 9-2. – С. 381-387.
150. Yu K. Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase nanocrystals from titanium n-butoxide / [K. Yu, J. Zhao, Y. Guo et al.] // Materials Letters. – 2005. – V. 59, №. 19. – P. 2515-2518.
 151. Справочник химика, NIST Chemistry Webbook <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
 152. Li J. G. Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: phase-selective synthesis and physicochemical properties / J. G. Li, T. Ishigaki, X. Sun // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – V. 111, №. 13. – P. 4969-4976.
 153. Kuznetsova I. N. TiO₂ pure phase brookite with preferred orientation, synthesized as a spin-coated film / [I. N. Kuznetsova, V. Blaskov, I. Stambolova et al.] // Materials letters. – 2005. – V. 59, №. 29. – P. 3820-3823.
 154. Hu W. High-quality brookite TiO₂ flowers: synthesis, characterization, and dielectric performance / [W. Hu., L. Li, G. Li et al.] // Crystal Growth and Design. – 2009. – V. 9, №. 8. – P. 3676-3682.
 155. Wang Y. New insights into fluorinated TiO₂ (brookite, anatase and rutile) nanoparticles as efficient photocatalytic redox catalysts / [Y. Wang, L. Li, X. Huang, Q. Li et al.] // RSC Advances. – 2015. – V. 5, №. 43. – P. 34302-34313.
 156. Гинье А., Рентгенография кристаллов. Теория и практика / А. Гинье // Москва: Наука. – 1961. – С. 604.
 157. Niederberger, M. Benzyl Alcohol and Titanium Tetrachloride A Versatile Reaction System for the Nonaqueous and Low-Temperature Preparation of Crystalline and Luminescent Titania Nanoparticles / M. Niederberger, M. H. Bartl, G. D. Stucky // Chem. Mater. – 2002. – V. 14, № 10. – P. 4364-4370.
 158. Zhang, Z. Aminolysis Route to Monodisperse Titania Nanorods with Tunable Aspect Ratio / Z. Zhang, X. Zhong, S. Liu, D. Li, M. Han //

- Angew. Chem. Int.Ed. – 2005. – V. 44, N. 22. – P. 3466-3470
159. Термография: Методические указания по дисциплине «Физико-химические методы исследования» / Сост. Л.Н. Пименова // Томск: Изд-во Томск. архит.-строит. ун-та. – 2005.
 160. Introduction to Thermal Analysis / ed. M.E. Brown // Kluwer Academic Publisher. - 2001. – P. 265.
 161. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Volume 1 / eds. M.E. Brown, P.K. Gallagher // Elsevier. - 1998. – P. 693.
 162. Шестак Я. Теория термического анализа. Физико–химические свойства твёрдых неорганических веществ / Я. Шестак // М.: Мир. - 1987. – С. 456.
 163. Truijen I. Study of the decomposition of aqueous citratoperoxo-Ti (IV)-gel precursors for titania by means of TGA-MS and FTIR / [I. Truijen, A. Hardy, M.K. Van Bael et al.] //Thermochimica acta. – 2007. – V. 456, №. 1. – С. 38-47.
 164. Mahlambi M. M. et al. Comparison of rhodamine B degradation under UV irradiation by two phases of titania nano-photocatalyst / [M. M. Mahlambi, A. K. Mishra, S. B. Mishra et al.] // Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2011. – V. 110, №. 2. – P. 847-855.
 165. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А.П. Карнаухов // Новосибирск: Наука. - 1999. – С. 469.
 166. Mills A. An overview of semiconductor photocatalysis / A. Mills, S.Le Hunte //Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry. – 1997. – V. 108, №. 1. – P. 1-35.
 167. Hu Y. Low-temperature preparation of photocatalytic TiO₂ thin films from anatase sols / Y. Hu, C. Yuan //Journal of Crystal Growth. – 2005. – V. 274, №. 3. – P. 563-568.
 168. Chen F. Photocatalytic degradation of dyes on a magnetically separated photocatalyst under visible and UV irradiation / [F. Chen, Y. Xie, J. Zhao et al.] // Chemosphere. – 2001. – V. 44, №. 5. – P. 1159-1168.

169. Guillard C. Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO_2 comparison of the efficiency of powder and supported TiO_2 / [C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas et al.] // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2003. – V. 158, №. 1. – P. 27-36.
170. Prieto O. Decolouration of textile dyes in wastewaters by photocatalysis with TiO_2 / [O. Prieto, J. Fermoso, Y. Nunez et al.] // *Solar Energy*. – 2005. – V. 79, №. 4. – P. 376-383.
171. Herrmann J. M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. RL Burwell Jr.(1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill) / J.-M. Herrmann // *Topics in Catalysis*. – 2005. – V. 34, №. 1-4. – P. 49-65.
172. Vinu R. Environmental remediation by photocatalysis / R. Vinu, G. Madras // *Journal of the Indian Institute of Science*. – 2012. – V. 90, №. 2. – P. 189-230.
173. Park J. Y. Structure related photocatalytic properties of TiO_2 / J.-Y. Park et al. // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2009. – V. 30, №. 2. – C. 402-404.
174. Bard A. J. Electrochemical methods. Fundamentals and applications / A. J. Bard, L. R. Faulkner // N.Y.: John Wiley & Sons. - 2001. – P. 850.
175. Merzhanov A. G. Methodological principles in studying chemical reaction kinetics under conditions of programmed heating / [A.G. Merzhanov, V.V. Barzykin, A.S. Shteinberg et al.] // *Thermochimica Acta*. – 1977. – V. 21, №. 3. – P. 301-332.
176. Хохлов П. Е. Кинетика дегидратации оксида титана, синтезированного золь-гель методом / П. Е. Хохлов, А. С. Синицкий, Ю. Д. Третьяков // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2007. – №. 1. – С. 48-50.
177. Zhang H. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO_2 / H. Zhang, J. F. Banfield // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2000. –

- V. 104, №. 15. – P. 3481-3487.
178. Rezaee M. The role of brookite in mechanical activation of anatase-to-rutile transformation of nanocrystalline TiO_2 : An XRD and Raman spectroscopy investigation / M. Rezaee, S. M. M. Khoie, K. H. Liu // - CrystEngComm. – 2011. – V. 13, №. 16. – P. 5055-5061.
 179. Перевалов Т. В. Электронная структура вакансий кислорода в оксидах алюминия, гафния, тантала и титана: дисс. ... кандидата физ.-мат. наук : 01.04.07 / Перевалов Тимофей Викторович. – Новосибирск, 2015. – 146 с.
 180. Pascual J.. Fine structure in the intrinsic absorption edge of TiO_2 / J. Pascual, J. Camassel, H. Mathieu // Physical Review B. – 1978. – V. 18, №. 10. – P. 5606.
 181. Di Paola A. Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO_2 (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl_4 in aqueous chloride solutions / [A. Di Paola, G. Cufalo, M. Addamo et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2008. – V. 317, №. 1. – P. 366-376.
 182. Zallen R. The optical absorption edge of brookite TiO_2 / R. Zallen, M.P. Moret // Solid State Communications. – 2006. – V. 137, №. 3. – P. 154-157.
 183. Brus L. E. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites / L. E. Brus // J. Chem. Phys. – 1983. – V. 79. – P. 5566.
 184. Zhang J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO_2 / [J. Zhang, P. Zhou, J. Liu et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – V. 16, №. 38. – P. 20382-20386.
 185. Buonsanti R. Nonhydrolytic synthesis of high-quality anisotropically shaped brookite TiO_2 nanocrystals/ [R. Buonsanti, V. Grillo, E. Carlino et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2008. – V. 130, №. 33.

- P. 11223-11233.
186. Di Paola A., Brookite, the least known TiO_2 photocatalyst / A.D. Paola Bellardita M., Palmisano L. // *Catalysts*. – 2013. – V. 3, №. 1. – P. 36-73.
 187. Pottier A. Synthesis of brookite TiO_2 nanoparticles by thermolysis of TiCl_4 in strongly acidic aqueous media / A. Pottier et al. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2001. – V. 11, №. 4. – P. 1116-1121.
 188. Inaba R. Synthesis of nanosized TiO_2 particles in reverse micelle systems and their photocatalytic activity for degradation of toluene in gas phase / [R. Inaba, T. Fukahori, M. Hamamoto et al.] // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2006. – V. 260, №. 1. – P. 247-254.
 189. Deguchi T. Photocatalytically highly active nanocomposite films consisting of TiO_2 particles and ZnO whiskers formed on steel plates / [T. Deguchi, K. Imai, M. Iwasaki et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2000. – V. 147, №. 6. – P. 2263-2267.
 190. Negishi N. Preparation of Transparent TiO_2 Thin Film Photocatalyst and Its Photocatalytic Activity / [N. Negishi, T. Iyoda, K. Hashimoto et al.] // *Chemistry Letters*. – 1995. – №. 9. – P. 841-842.
 191. Iwasaki M. Cobalt ion-doped TiO_2 photocatalyst response to visible light / [M. Iwasaki, M. Hara, H. Kawada et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2000. – V. 224, №. 1. – P. 202-204.
 192. Liqiang J. The preparation and characterization of La doped TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic activity / [J. Liqiang, S. Xiaojun, X. Baifu et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2004. – V. 177, №. 10. – P. 3375-3382.
 193. Peng S. Effect of Be^{2+} doping TiO_2 on its photocatalytic activity / [S.Q. Peng, Y.X. Lin, F.Y. Jiang et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 2004. – V. 398, №. 1. – P. 235-239.
 194. Tsevis A. Preparation and characterization of anatase powders / [A. Tsevis, N. Spanos, P.G. Koutsoukos et al.] // *Journal of the Chemical*

- Society, Faraday Transactions. – 1998. – V. 94, №. 2. – P. 295-300.
195. Fujishima A. TiO_2 photocatalysis / A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe // Tokyo: Japan. – 1999.
196. Ghasemi S. et al. Transition metal ions effect on the properties and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO_2 prepared in an ionic liquid / [S. Ghasemi, S. Rahimnejad, S. R. Setayesh et al.] // Journal of Hazardous Materials – 2009. – V.172. – P. 1573–1578.
197. Донцова Т. А. Механізм фотокаталізу на поверхні TiO_2 / Т. А. Донцова, І. В. Бредихін // Наукові вісті Національного технічного університету України. – 2013. – №. 3. – С. 114-118.
198. Воронцов А. В. Гетерогенная фотокаталитическая окислительная деструкция углеродсодержащих соединений на чистом и платинированном диоксиде титана: Дис. ... док. хим. наук.: 02.00.15 / Воронцов Александр Валерьевич. – Новосибирск, 2009. - 317 с.